



TUGAS AKHIR - TM 091585

PENGARUH PENAMBAHAN GRAPHENE TERHADAP *CYCLE LIFE* BATERAI *LEAD ACID*

OXI PUTRA MERDEKA
NRP 2112 100 106

Dosen Pembimbing
Suwarno ST., MSc., PhD.

JURUSAN TEKNIK MESIN
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017



TUGAS AKHIR - TM 091585

PENGARUH PENAMBAHAN GRAPHENE TERHADAP *CYCLE LIFE BATERAI LEAD ACID*

OXI PUTRA MERDEKA
NRP 2112 100 106

Pembimbing
Suwarno, ST., MSc., PhD.

JURUSAN TEKNIK MESIN
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017



FINAL ASSIGNMENT - RG 141329

EFFECT OF GRAPHENE ADDITIVE IN LEAD ACID BATTERIES CYCLE LIFE

OXI PUTRA MERDEKA
NRP 2112 100 106

Supervisor
Suwarno, ST., MSc., PhD.

MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017

PENGARUH PENAMBAHAN GRAPHENE TERHADAP *CYCLE LIFE* BATERAI LEAD ACID

TUGAS AKHIR

**Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada**

**Program Studi S-1 Departemen Teknik Mesin
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh :

Oxi Putra Merdeka

NRP. 2112 100 106

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Suwarno ST., MSc., Phd. (Pembimbing)
NIP. 198005202005011003
2. Dr. Eng. Sutikno, ST., MT. (Penguji I)
NIP. 197407032007031001
3. Indra Sidharta, ST., MT. (Penguji II)
NIP. 198006192006041004
4. Ir. Witantyo, M. Eng Sc. (Penguji III)
NIP. 196303141988031002

**SURABAYA
JULI, 2017**

PENGARUH PENAMBAHAN GRAPHENE TERHADAP CYCLE LIFE BATERAI LEAD ACID

Nama Mahasiswa : Oxi Putra Merdeka
NRP : 2112 100 106
Jurusan : Teknik Mesin
Dosen Pembimbing : Suwarno, ST., M.Sc., Phd.

Abstrak

Baterai pada kendaraan *HEV* beroperasi dalam kondisi *partial state of charge*. Kondisi *partial state of charge* mempercepat degradasi plat yang disebabkan oleh sulfasi pada plat. Sulfasi membentuk kristal PbSO_4 *irreversible* yang bersifat non konduktif sehingga mengurangi *cycle life* baterai. Untuk meningkatkan *cycle life* dalam baterai *lead acid* maka dilakukan penambahan graphene.

Graphene dicampur dengan *lead oxide* dalam larutan H_2SO_4 untuk membentuk *active material*. *Active material* kemudian melalui proses curing, soaking dan forming untuk membuat plat negatif. Sel baterai *lead acid* diuji *SEM*, *XRD*, *cyclic voltammetry* serta *EIS*. Kemudian sel baterai *lead acid* diuji *cycle life*nya dalam kondisi *partial state of charge*. Setelah baterai mencapai *cut off potential* pada 1,7 volt baterai kembali diuji *SEM*, *XRD*, *cyclic voltammetry* serta *EIS*.

Pada pengujian PSOC peningkatan umur siklus sebesar 12,35% setelah diberikan aditif *graphene*. Peningkatan ini jauh lebih kecil dari yang diharapkan. Dalam uji *EIS* terlihat peningkatan resistivitas internal plat dengan penambahan graphene antara sebelum dan sesudah PSOC adalah 869,8m Ω lebih kecil dibandingkan tanpa penambahan graphene sebesar 1530 m Ω . Peningkatan terjadi karena konduktivitas graphene yang lebih tinggi. Namun dari uji CV plat negatif dengan penambahan graphene memiliki reversibilitas lebih rendah dibandingkan tanpa penambahan graphene. Hal ini disebabkan *pasting* dan *curing negative active material* dibuat pada *batch* yang berbeda. Rendahnya reversibilitas menyebabkan rendahnya peningkatan umur siklus

Kata kunci : lead acid, baterai, graphene, cycle life, PSOC

Halaman ini sengaja dikosongkan

EFFECT OF GRAPHENE ADDITIVE IN LEAD ACID BATTERIES CYCLE LIFE

Student's Name : Oxi Putra Merdeka
NRP : 2112 100 106
Departement : Mechanical Engineering
Supervising Lecturer : Suwarno, ST., M.Sc., Phd.

Abstract

Battery in HEV vehicle operates in partial state of charge condition. Partial state of charge condition degrades battery plates in faster rate because of sulfation. Sulfation creates non-conductive irreversible PbSO_4 crystal that decrease battery cycle life. Graphene would be added in this research to increase the cycle life of lead acid batteries

Graphene mixed with lead oxide in $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ to create active material. Synthesized active material go through curing, soaking and forming process to make negative active material. Lead acid batteries tested with SEM, XRD, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy method. Those testing followed with cycle life test in partial state of charge condition. After cut off potential reached, battery tested with SEM, XRD, cyclic voltammetry, and EIS method again.

PSOC cycle life testing results shows graphene addition in negative plate increased cycle life 12,35%. This increase is lower than expected. EIS testing results shows that increase in internal resistance of plate is lower in plate with graphene 869,8 m Ω , than without graphene 1530 m Ω . Those increase caused by higher conductivity of graphene. However cv test results shows that graphene addition made plate reversibility lower. Those results caused by active material that was pasted and cured in different batch and poorly controlled condition. Lower reversibility caused lower cycle life increase.
Kata kunci : lead acid, baterai, graphene, cycle life, PSOC

Halaman ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT berkat Rahmat, Hidayah, dan Karunia-Nya kepada kita semua sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir dengan judul “**Pengaruh Penambahan Graphene Terhadap Cycle Life Baterai Lead Acid**”. Laporan tugas akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk mengerjakan skripsi pada program Strata-1 di Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis menyadari dalam penyusunan tugas akhir ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak. Karena itu pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak **Bambang Wisudo** dan ibu **Sri Yanuarti** selaku orang tua yang saya cintai atas bimbingan, pengorbanan dan doanya hingga saya dapat menempuh pendidikan hingga tahap sarjana.
2. Bapak **Suwarno, ST., MSc., Ph.D.**, selaku Dosen Pembimbing atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
3. Bapak **Ir. Witantyo., M.Eng.Sc**, **Indra Sidharta ST., MSc.**, dan **Dr. Eng. Sutikno., ST., M.T**, atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
4. Seluruh **karyawan laboratorium metalurgi** atas bantuannya dalam mengerjakan tugas akhir ini.
5. **Novi Ainur Riza** atas motivasi, semangat, kehadiran, serta doa yang diberikan hingga akhirnya buku tugas akhir ini telah selesai,
6. **Teman-teman seperjuangan republik metalurgi raya** atas dukungan, traktiran dan hiburannya
7. Teman-teman **M-55** atas pelajaran hidup dan persaudaraannya hingga saat ini.
8. Teman-teman **M-GAB** atas solidaritas tanpa batas mengejar ketertinggalan tanpa pantang menyerah

9. Seluruh **civitas akademika Jurusan Teknik Mesin FTI-ITS** yang telah memberikan dukungan moril kepada penulis.
10. Seluruh **guru penulis** yang telah memberikan pelajaran berharga bagi penulis hingga saat ini.

Penulis menyadari tugas akhir ini tidak luput dari berbagai kekurangan. Penulis mengharapkan saran dan kritik demi kesempurnaan dan perbaikannya sehingga akhirnya laporan tugas akhir ini dapat memberikan manfaat bagi bidang pendidikan dan penerapan di lapangan serta dapat dikembangkan lagi lebih lanjut..

DAFTAR ISI

HALAMAN DEPAN	i
KATA PENGANTAR	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan	3
1.5 Manfaat Program	3
1.6 Sistematika Penulisan	3
BAB II DASAR TEORI	5
2.1 Terminologi	5
2.1.1 Resistivitas Dan Resistansi	5
2.1.2 Konduktivitas	5
2.1.3 State Of Charge	5
2.1.4 Impendansi	5
2.2 Dasar Teori	6
2.2.1 Komponen Dan Prinsip Kerja Baterai	6
2.2.2 Baterai Lead Acid	7
2.2.3 Sintesis Plat Baterai Lead Acid	9

2.2.4 Keterbatasan Baterai Lead Acid Dalam Penggunaan Partial State Of Charge	12
2.2.5 Pengaruh Penambahan Karbon Pada Baterai Lead Acid.....	13
2.2.6 Pengaruh Penambahan Expander Pada Baterai Lead Acid.....	14
2.2.7 Graphene	13
2.2.8 Teknik Elektroanalisis	14
2.3 Penelitian Terdahul.....	6
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	22
3.1 Diagram Alir Penelitian.....	25
3.2 Alat Dan Bahan	25
3.3 Perhitungan Komposisi Material	30
3.4 Pembuatan Plat Negatif Baterai Asam Timbal.....	32
3.5 Uji Psoc Baterai Lead Acid	33
3.6 Karakterisasi Morfologi Dan Komposisi Plat Lead Acid	34
3.7 Karakterisasi Elektrokimia Plat Lead Acid	35
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	36
4.1 Hasil Pengujian High Rate Partial State Of Charge ..	37
4.2 Hasil Pengujian Cyclic Voltammetry	37
4.2.1 Pengaruh Penambahan Graphene Terhadap Grafik CV Sebelum Uji PSOC	38
4.2.2 Pengaruh Penambahan Graphene Terhadap Grafik CV Setelah Uji PSOC	40

4.2.3	Perbandingan Grafik CV Setelah Dan Sebelum Uji PSOC Pada Plat Tanpa Aditif Graphene	41
4.2.4	Perbandingan Grafik CV Setelah Dan Sebelum Uji PSOC Pada Plat Dengan Aditif Graphene	42
4.3	Hasil Pengujian Electro Impedance Spectroscopy ..	42
4.3.1	Pengaruh Penambahan Graphene Terhadap Plot Nyquist Uji EIS Sebelum Uji PSOC.....	43
4.3.2	Pengaruh Penambahan Graphene Terhadap Plot Nyquist Uji EIS Setelah Uji PSOC.....	45
4.3.3	Perbandingan Nyquist Plot Setelah Dan Sebelum Uji PSOC Pada Plat Negatif Tanpa Aditif Graphene.....	47
4.3.4	Perbandingan Nyquist Plot Setelah Dan Sebelum Uji PSOC Pada Plat Negatif Dengan Aditif Graphene.....	49
4.4	Diskusi	50
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		52
5.1	Kesimpulan	52
5.2	Saran.....	52

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan antara baterai lead acid, Ni-Mh dan Li-Ion7
Tabel 3.1	Perhitungan material yang dibutuhkan untuk berbagai variasi kapasitas27
Tabel 3.2	Komposisi pasta baterai lead acid30

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Susunan komponen sel elektrokimia.....	7
Gambar 2.2	Konfigurasi sel baterai lead acid	8
Gambar 2.3	Pengaruh kapasitas discharge awal baterai terhadap lama pencelupan	10
Gambar 2.4	Pengaruh densitas dan lama pencelupan H ₂ SO ₄ terhadap cycle life pasta	11
Gambar 2.5	Ilustrasi pembentukan kristal PbSO ₄ pada baterai lead acid seiring bertambahnya siklus penggunaan dalam kondisi PSoC	13
Gambar 2.6	Efek penambahan karbon dalam NAM terhadap cycle life sel lead acid	14
Gambar 2.7	Efek penambahan BaSO ₄ pada NAM terhadap cycle life sel lead acid	15
Gambar 2.8	Efek penambahan lignosulfonate pada 1,250 sp gr H ₂ SO ₄ terhadap cycle life sel lead acid	15
Gambar 2.9	Ilustrasi bentuk ikatan graphene.....	16
Gambar 2.10	Profil konsentrasi untuk reduksi sebuah spesies pada cyclic voltammetry	17
Gambar 2.11	(kiri) perubahan voltase terhadap waktu dalam cyclic voltammetry dan (kanan) kurva yang dihasilkan cyclic voltammetry...	17
Gambar 2.12	Perbandingan antara plot reaksi elektrokimia (a) reversibel (b) semi-reversibel (c) irreversibel dalam pengujian cyclic voltammetry	18
Gambar 2.13	Ilustrasi nyquist plot	19
Gambar 2.14	Perbandingan PSoC cycle number dengan penambahan berbagai jenis karbon	20
Gambar 2.15	Perbandingan gambar SEM pada NAM Pb dan PbG sebelum PSoC, setelah 4000 siklus, dan setelah gagal	21

Gambar 3.1	Diagram alir penelitian.....	22
Gambar 3.2	Diagram alir pembuatan plat baterai lead acid	23
Gambar 3.3	Diagram alir pengujian plat baterai lead acid	24
Gambar 3.4	Alat Uji SEM.....	34
Gambar 3.5	Alat Uji XRD.....	35
Gambar 3.6	Autolab Potensiostat.....	35
Gambar 4.1	Prosedur pengujian PSOC pada autolab.....	37
Gambar 4.2	Perbandingan cycle life plat negatif dengan aditif graphene vs plat negatif tanpa aditif dalam pengujian PSOC	38
Gambar 4.3	Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene sebelum uji PSOC	39
Gambar 4.4	Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene setelah uji PSOC	40
Gambar 4.5	Grafik cyclic voltammetry plat negatif tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC.....	41
Gambar 4.6	Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC	42
Gambar 4.7	Prosedur pengujian EIS	43
Gambar 4.8	Plot Nyquist plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene sebelum uji PSOC.....	44
Gambar 4.9	Rangkaian ekivalen uji EIS a.) tanpa aditif graphene dan b.) dengan aditif graphene sebelum uji PSOC	44
Gambar 4.10	Plot Nyquist plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene setelah uji PSOC.....	45

Gambar 4.11	Rangkaian ekivalen uji EIS a.) tanpa aditif graphene dan b.) dengan aditif graphene sesudah uji PSOC voltammetry	46
Gambar 4.12	Plot Nyquist plat negatif tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC.....	47
Gambar 4.13	Rangkaian ekivalen uji EIS pada plat negatif tanpa aditif graphene a.) sebelum dan b.) sesudah HRPSOC	48
Gambar 4.12	Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC.....	49
Gambar 4.13	Rangkaian ekivalen uji EIS pada plat negatif dengan aditif graphene a.) sebelum dan b.) sesudah HRPSOC	50

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Baterai *lead acid* atau *lead acid batteries* (LAB) merupakan baterai yang umum dalam kendaraan bermotor. Dalam perkembangannya beban yang diterima oleh baterai kendaraan semakin besar. Fungsi utama baterai dalam kendaraan bermotor konvensional adalah menyalakan busi dan dinamo listrik sehingga motor bakar dapat menyala. Fungsi ini hanya menggunakan sebagian kecil dari kapasitas baterai [1]. Suplai energi listrik untuk kendaraan konvensional akan digantikan oleh alternator setelah motor bakar menyala. Dengan kehadiran *hybrid electric vehicle* beban yang diterima oleh baterai *lead acid* semakin besar.

Baterai pada kendaraan HEV beroperasi secara kontinyu dalam kondisi *partial state of Charge*[1]. Pada kendaraan HEV motor bakar akan mati pada RPM tertentu untuk menghemat bahan bakar [2]. Pada saat bersamaan dinamo listrik menyala menggantikan fungsi motor bakar sebagai penggerak utama. Hal ini menyebabkan laju degradasi kualitas plat timbal sangatlah cepat ketika digunakan pada beban besar dalam waktu yang relatif lama. Kondisi *partial state of charge* mempercepat degradasi kualitas plat elektroda baterai yang disebabkan oleh sulfasi pada permukaan plat. Sulfasi membentuk kristal $PbSO_4$ *irreversible* yang bersifat non konduktif sehingga mengurangi kapasitas dan performa *discharge* baterai. Oleh karena keterbatasannya, baterai *lead acid* tidak cocok untuk digunakan dalam kendaraan HEV atau aplikasi *partial state of charge* yang lain.

Industri mulai beralih kepada baterai *lithium ion* (Li-Ion) dan *nickel metal hydride* (Ni-Mh) sebagai baterai kendaraan HEV. Hal ini dikarenakan baterai Li-Ion dan Ni-Mh tidak mengalami degradasi dalam penggunaan. Namun bahan baku pembuatan baterai berbasis lithium dan nikel relatif mahal. Selain itu lithium tidak stabil dalam suhu ruangan, sehingga

apabila terdapat kesalahan manufaktur maka baterai lithium bisa meledak. Baterai *lead acid* memiliki keunggulan dibandingkan Li-Ion dan Ni-Mh antara lain : dapat didaur ulang, bahan baku yang murah, biaya fabrikasi yang rendah, lebih aman, serta *low self discharge*[3].

Berdasarkan penelitian sebelumnya, umur baterai *lead acid* dapat ditingkatkan dengan menambahkan bahan yang mengandung atom karbon. Diantara berbagai macam turunan karbon seperti karbon aktif, grafit serta *carbon nanotube*, penambahan *graphene* pada plat negatif baterai *lead acid* paling signifikan memperpanjang umur baterai. Namun perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pengaruh penambahan *graphene* dan *graphene oxide* pada plat negatif baterai *lead acid*.

1.2 Perumusan Masalah

Sulfasi menjadi permasalahan yang sering terjadi pada penggunaan baterai *lead acid* dalam kondisi *partial state of charge* (PSoC). Penambahan karbon didalam pasta baterai *lead acid* diyakini dapat meningkatkan umur baterai dalam kondisi PSoC, dan *graphene* dengan konduktivitas yang tinggi merupakan material berbahan dasar karbon yang potensial untuk digunakan. Berdasarkan penelitian oleh Yeung K. *et. al.* (2013) penambahan *graphene* dapat meningkatkan *cycle life* lebih besar dibandingkan dengan penambahan karbon yang lain. Hal ini disebabkan karena konduktivitas yang tinggi, *graphene* dapat mempertahankan permukaan *electroactive* dan menahan pembentukan kristal PbSO_4 besar.

Walaupun PbSO_4 terbentuk pada plat negatif dan positif material. Permasalahan sulfasi lebih sering dikaitkan dengan rendahnya reversibilitas pada plat negatif material. Maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap apa pengaruh penambahan *graphene* terhadap umur baterai dalam kondisi penggunaan PSoC.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dari program penelitian ini adalah

1. Penelitian ini hanya mencakup pengaruh penambahan *graphene* dan terhadap *cycle life* baterai

2. Pengujian performa baterai hanya melingkupi *accelerated partial state of charge test*, *cyclic voltammetry*, serta *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS).
3. Pengujian dilakukan dalam temperatur ruang (27°C)
4. Penambahan graphene hanya pada plat negatif baterai
5. Reference Electrode yang digunakan dalam pengujian adalah Ag/AgCl.

1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian antara lain sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh penambahan graphene terhadap cycle life baterai
2. Mengetahui pengaruh penambahan graphene dalam kondisi penggunaan PsoC

1.5 Manfaat Program

Manfaat program ini adalah untuk meningkatkan pengetahuan mengenai pengaruh penambahan graphene dan graphene oxide pada baterai *lead acid*.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan laporan penelitian Tugas Akhir dibagi dalam beberapa bab sebagai berikut:

1. Bab I Pendahuluan

Bab ini berisi tentang latar belakang, perumusan masalah, batasan masalah, tujuan, manfaat, serta sistematika penulisan penelitian tugas akhir.

2. Bab II Tinjauan Pustaka

Bab ini dibagi menjadi 2 bagian, yaitu teori penunjang dan studi hasil penelitian terkait yang sudah ada. Teori penunjang berisi semua hal yang menunjang dalam melakukan analisa hasil tugas akhir. Sedangkan studi hasil penelitian terkait yang sudah ada berisi tentang penelitian-penelitian sebelumnya yang ada korelasinya dengan tugas

akhir ini, yang menjadi penunjang dalam melakukan analisa data.

3. Bab III Metodologi Penelitian

Bab ini berisi urian – uraian urutan proses pengerjaan tugas akhir ini dari awal sampai akhir.

4. Bab IV Analisa Data dan Pembahasan

Bab ini berisi penjelasan tentang data hasil pengujian yang dilakukan, yang meliputi hasil uji XRD, SEM, *accelerated PsoC*, *cyclic voltammetry*, dan EIS. Selain itu, pada bab ini akan dijelaskan analisa hasil-hasil yang diperoleh selama pengujian dilakukan, pembahasan mengenai hubungan antara hasil pengujian dengan teori yang telah ada, dan berbagai macam analisa penunjang lain yang diperlukan.

5. Bab V Penutup

Bab penutup ini terdiri dari kesimpulan dan saran untuk pengembangan eksperimen dalam penelitian selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab ini akan dibahas mengenai dasar teori dan penelitian terdahulu yang digunakan sebagai acuan, prosedur dan langkah-langkah dalam melakukan penelitian sehingga permasalahan yang diangkat dapat terselesaikan dengan baik.

2.1 Terminologi

Pada subbab ini akan dibahas beberapa definisi terminologi yang digunakan dalam tugas akhir.

2.1.1 Resistivitas dan Resistansi

Resistivitas (ρ) adalah kemampuan suatu bahan untuk mengantarkan arus listrik yang bergantung terhadap besarnya medan listrik dan kerapatan arus. Semakin besar resistivitas suatu bahan maka semakin besar pula medan listrik yang dibutuhkan untuk menimbulkan sebuah kerapatan arus. Satuan untuk resistivitas adalah $\Omega \cdot m$.

Resistansi adalah perbandingan antara tegangan listrik dari suatu komponen elektronik (misalnya resistor) dengan arus listrik yang melewatinya. Satuan untuk resistansi adalah Ω .

2.1.2 Konduktivitas

Konduktivitas berbanding terbalik dengan resistivitas dan merupakan kebalikan dari resistivitas. Semakin besar konduktivitas maka semakin sedikit medan listrik yang dibutuhkan untuk menimbulkan sebuah kerapatan arus. Satuan untuk konduktivitas adalah siemens per meter (S/m)

2.1.3 State of Charge

State of charge adalah ukuran seberapa penuh suatu baterai telah *discharge*. Satuan yang digunakan adalah persen dimana 100% melambangkan bahwa baterai telah *tercharge* penuh dan 0% melambangkan baterai telah *didischarge* penuh. Pengukuran state of charge pada tugas akhir ini menggunakan metode pengukuran potensial.

2.1.4 Impedansi

Impedansi adalah ukuran resistansi pada sumber arus bolak-balik (AC). Dalam kasus arus searah (DC), impedansi sama dengan resistansi, dan semata-mata tergantung pada bahan dari mana sirkuit dibuat.

Namun, untuk arus bolak (AC), dua faktor tambahan dapat berkontribusi terhadap impedansi yakni: kapasitansi dan induktansi. Bersama ini dikenal sebagai reaktansi, yang merupakan ukuran dari hambatan terhadap perubahan arus yang tergantung pada frekuensi, dan pada komponen sirkuit.

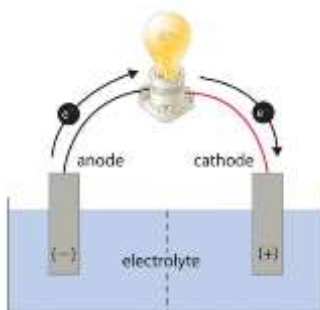
2.2 Dasar Teori

Pada subbab ini akan dibahas teori-teori pendukung untuk melakukan penelitian pengaruh penambahan graphene pada baterai *lead acid*.

2.2.1 Komponen dan prinsip kerja baterai

Baterai adalah kumpulan sel elektrokimia yang mengkonversikan energi kimia didalam material penyusunnya menjadi energi listrik dengan menggunakan reaksi reduksi-oksidasi (redoks) [3]. Didalam kasus baterai isi ulang, pengisian kembali energi baterai dilakukan dengan membalik proses konversi tersebut.

Pada dasarnya setiap sel elektrokimiadari baterai terdiri dariempat komponen dasar untuk bekerja yaitu anoda, katoda, elektrolit, dan sambungan elektronik. Anoda adalah bagian dari baterai yang mengalami reaksi pelepasan elektron (oksidasi) pada saat reaksi elektrokimia. Anoda merupakan kutub negatif baterai pada sel *galvanic*.Katoda adalah bagian dari baterai yang menangkap elektron (reduksi) pada saat reaksi elektrokimia. Katoda merupakan kutub positif baterai pada sel *galvanic*.Elektrolit merupakan konduktor ion antara anoda dan katoda. Elektrolit didapatkan dalam bentuk cairan dan padat. Elektrolit cair biasanya merupakan cairan dengan larutan garam, asam, atau alkali. Elektrolit padat merupakan material padat yang bersifat konduktor ion positif pada temperatur kerja bateraiSambungan elektronik merupakan media perpindahan elektron dari katoda diantara anoda dan katoda. Sambungan elektronik dapat terjadi karena adanya kabel konduktor antara katoda dan anoda, atau fenomena *galvanic coupling* dimana anoda dan katoda sehingga terjadi perpindahan elektron diantara keduanya.

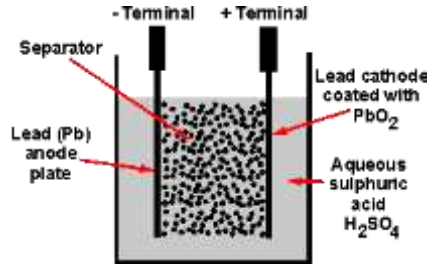


Gambar 2.1 Susunan komponen sel elektrokimia

Pada prinsipnya baterai mengalami *discharge* ketika keempat komponen diatas terpenuhi dan tidak ada sumber elektron lain yang mempengaruhi arah arus listrik. Anoda akan mengalami reaksi oksidasi sehingga terjadi pelepasan serta pelepasan ion positif ke dalam larutan elektrolit. Elektron yang dilepaskan oleh anoda kemudian bergerak ke katoda yang lebih positif melalui sambungan elektronik, pergerakan elektron tersebut menghasilkan arus listrik yang kemudian dapat dipakai sebagai sumber energi. Elektron kemudian ditangkap oleh katoda dan menghasilkan kation di elektrolit. Reaksi antara kation dan anion di dalam elektrolit menghasilkan endapan.

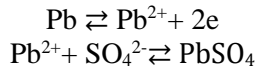
2.2.2 Baterai *Lead acid*

Baterai *lead acid* atau *lead acid batteries* (LAB) merupakan salah satu baterai sekunder yang paling banyak digunakan di dunia. Baterai *lead acid* menggunakan Pb sebagai material anoda negatif dan PbO_2 sebagai material katoda positif. Asam sulfat ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) merupakan elektrolit yang digunakan secara umum dalam baterai *lead acid*. Konfigurasi baterai *lead acid* pada umumnya terdiri dari satu katoda negatif dan satu katoda positif pada setiap selnya seperti ditunjukkan pada gambar 2.2.

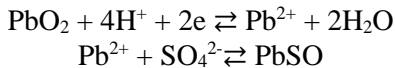


Gambar 2.2 Konfigurasi sel baterai *lead acid*

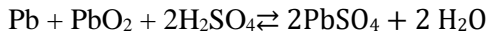
Reaksi yang terjadi pada baterai *lead acid* adalah sebagai berikut :
Reaksi pada anoda :



Reaksi pada katoda



Reaksi Total



Pada saat plat katoda dan anoda terhubung secara konduktif, plat anoda Pb akan melepaskan (*discharge*) dua elektron menuju katoda dan menyisakan ion positif Pb^{2+} . Ion positif Pb^{2+} menarik SO_4^{2-} dari cairan elektrolit dan membentuk endapan PbSO_4 . Pada plat katoda dua elektron yang berasal dari anoda diterima. Dua elektron dan ion negatif O_2^- bereaksi dengan hidrogen dan menghasilkan $2\text{H}_2\text{O}$ dan ion Pb^{2+} . Sama seperti pada plat anoda ion positif Pb^{2+} menarik SO_4^{2-} dari cairan elektrolit dan membentuk endapan PbSO_4 . Apabila plat katoda dan anoda dihubungkan dengan sumber daya maka PbSO_4 akan kembali berubah menjadi Pb dan PbO_2

Perbandingan antara baterai *lead acid* dengan baterai Ni-Mh dan baterai Li-Ion ditunjukkan pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Perbandingan antara baterai *lead acid*, Ni-Mh dan Li-Ion

	<i>Lead Acid Batteries</i>	Li-Ion	Ni-Mh
Katoda	Pb	LiC_6	Ni(OH)_2
Anoda	PbO_2	MO_x (<i>Metal oxide</i>)	M (Metal)
Elektrolit	H_2SO_4	<i>Li salt</i>	KOH
Reaksi	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiC}_6 + \text{MO}_x \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_x$	$\text{Ni(OH)}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{MH}_x$
Potensial Sel	2.1 V [3]	3.75 V [3]	1.2 V [3]
Energi Spesifik	35 Wh/kg [3]	150 Wh/kg [3]	75 Wh/kg [3]
<i>Cycle Life</i>	200-250 Cycle [3]	1000 Cycles [3]	400-500 Cycle [3]
Temperatur Operasi (°C)	-40 to 60 [3]	-20 to 60 [3]	-20 to 45 [3]
\$/Wh	10 [3]	45 [3]	25 [3]
Dapat di daur ulang?	Ya	Tidak	Ya

2.2.3 Sintesis Plat Baterai *Lead Acid*

Pembuatan baterai *lead acid* melalui beberapa tahap antara lain :

2.2.3.1 Pembuatan Pasta

Lead Oxide (LO dikonversikan dari bubuk menjadi pasta agar dapat dioleskan diatas *grid*. LO dicampur dengan bahan aditif lain seperti BaSO_4 , lignosulfonate, serta karbon untuk memperkuat ikatan pasta dengan *grid* serta meningkatkan umur baterai. LO dan bahan aditif dicampur dengan H_2SO_4 untuk membuat tekstur seperti adonan. Banyaknya H_2SO_4 yang digunakan dalam pembuatan pasta akan menentukan viskositas pasta yang dibuat.

Pasta yang berhasil dibuat kemudian diaplikasikan di atas *grid*. *Grid* terbuat dari Pb Alloy. Fungsi *grid* antara lain adalah sebagai penghantar elektron pada pasta serta memberikan kekuatan pada plat.

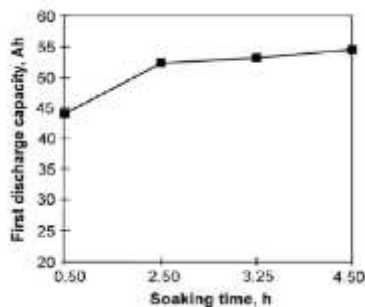
2.2.3.2 Curing

Curing adalah proses pemanasan plat dalam kelembaban tertentu. *Curing* berfungsi untuk membuat pasta menjadi berpori serta membantu pembentukan ikatan antara *grid* dengan pasta. Dalam proses *curing* partikel pasta saling menyambung untuk membuat sebuah rangka berpori. Rangka yang terbentuk kemudian bergabung

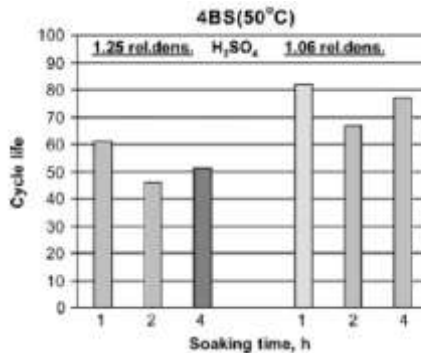
Curing pada umumnya dilakukan didalam *humidity chamber*. Temperatur dan waktu *curing* mempengaruhi hasil dari proses *curing*. Apabila *curing* dilakukan pada temperatur diatas 80°C , kristal 3BS akan berubah menjadi 4BS. Selain itu timbal bebas (Pb) dalam pasta teroksidasi menjadi *lead oxide*.

2.2.3.3 Soaking

Soaking adalah proses pencelupan plat didalam larutan H_2SO_4 sebelum dilakukan formasi. PbO dan 3BS tidak stabil didalam larutan H_2SO_4 sehingga sulfasi terjadi. Kontrol terhadap konsentrasi larutan serta waktu pencelupan mempengaruhi performa baterai. Pada gambar 2.3 terlihat pengaruh waktu pencelupan terhadap kapasitas *discharge* awal baterai. Kapasitas tertinggi terlihat pada waktu pencelupan 4,5 jam. Pada gambar 2.4 terlihat pengaruh densitas dan lama pencelupan H_2SO_4 terhadap *cycle life* pasta 4BS.



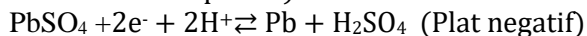
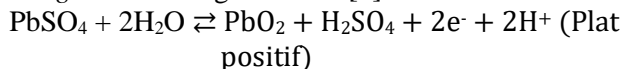
Gambar 2.3 Pengaruh kapasitas discharge awal baterai terhadap lama pencelupan



Gambar 2.4 Pengaruh densitas dan lama pencelupan H_2SO_4 terhadap *cycle life* pasta 4BS

2.2.3.4 *Forming*

Plat yang dihasilkan setelah proses soaking mengandung $PbSO_4$. Plat yang mengandung $PbSO_4$ belum tergolong aktif secara elektrokimia sehingga dibutuhkan proses lanjutan Untuk membuat plat positif dan plat negatif, kedua plat dialiri arus untuk memindahkan elektron. Plat dicelupkan kedalam H_2SO_4 dan disambungkan dengan sumber listrik. Sumber listrik berfungsi untuk memindahkan elektron dari plat positif menuju ke plat negatif. Reaksi yang terjadi pada saat proses *forming* adalah sebagai berikut [7]



Parameter yang harus diperhatikan dalam proses *forming* adalah sebagai berikut :

1. **Arus** menentukan laju reaksi elektrokimia yang terjadi. Pada umumnya arus yang digunakan adalah 2-10 mA [4] untuk menghindari temperatur dan voltase berlebih
2. **Temperatur** tidak boleh melebihi 50°C [4]. Apabila temperatur *formation* melebihi 60°C *positive active material* (PAM) akan mengandung lebih banyak β - PbO_2 dari α - PbO_2 . Walaupun dalam kandungan tersebut

- kapasitas awal baterai lebih besar namun PAM cenderung lebih mudah terkikis. Temperatur tinggi juga mengurangi kapasitas dari plat negatif karena degradasi *expander*.
3. **Battery Voltage** tidak boleh melebihi 2,60-2,65 V agar tidak terjadi pelepasan gas hidrogen dan oksigen yang berlebihan. Pelepasan gas tersebut meningkatkan *energy losses* serta melepaskan emisi berbahaya ke lingkungan.
 4. **Kuantitas listrik yang mengalir melalui plat.** Kuantitas listrik yang dibutuhkan dalam proses forming berkisar antara 360 – 530 Ah/kg PbO [4].
 5. **Konsentrasi H_2SO_4 .** Konsentrasi H_2SO_4 akan mempengaruhi struktur dan komposisi dari material aktif plat.

2.2.4 Keterbatasan Baterai *Lead Acid* Dalam Penggunaan *Partial State Of Charge*

Dalam kendaraan konvensional, baterai yang digunakan adalah baterai SLI (*starting, lighting, ignition*). Jenis baterai ini digunakan untuk menjalankan dinamo serta pengapian pada penghidupan awal motor bakar. Pada saat motor bakar telah menyala baterai menerima daya dari motor bakar sehingga kapasitas baterai dapat dijaga diatas 80% ataupun penuh (*Fully Charge*). Dalam *hybrid electric vehicle (HEV)* motor bakar akan mati pada kondisi tertentu untuk menghemat bahan bakar. Ketika motor bakar mati tugas untuk memberikan daya pada motor digantikan oleh baterai. Ada kalanya baterai pada *HEV* belum sempat mencapai kapasitas penuh pada saat digunakan kembali sebagai penggerak dinamo. Kondisi ini dinamakan sebagai *partial state of charge (PSoC)*

Kondisi *PSoC* dapat menyebabkan terjadinya kegagalan prematur pada baterai *lead acid*. Kegagalan prematur ini disebabkan oleh terbentuknya kristal $PbSO_4$ pada anoda dalam kondisi *PSoC*[3]. Kristal ini terbentuk karena tidak sempurnanya proses *charge* baterai sehingga masih ada kristal $PbSO_4$ yang tidak berubah menjadi Pb. Terbentuknya kristal

PbSO_4 yang bersifat non konduktif memutus jalur perpindahan elektron sehingga efisiensi dan laju pengisian daya baterai menurun. Kristal PbSO_4 yang terbentuk meningkat seiring dengan bertambahnya siklus penggunaan seperti diilustrasikan pada gambar 2.5. Sulfasi menyebabkan berkurangnya kapasitas baterai, waktu *charge* yang lebih lama, berkurangnya potensial baterai, bertambahnya tahanan internal baterai, serta berkurang konsentrasi asam (Catherino, HA., 2003)



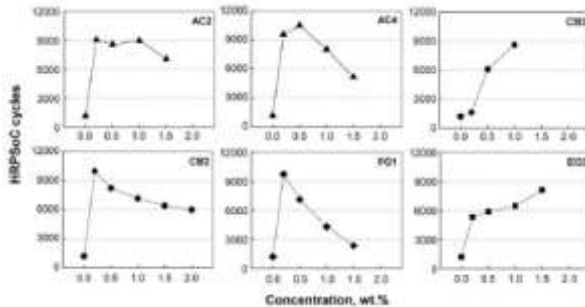
Gambar 2.5 Ilustrasi pembentukan kristal PbSO_4 pada baterai *lead acid* seiring bertambahnya siklus penggunaan dalam kondisi *PSOC*.

2.2.5 Pengaruh Penambahan Karbon Pada Baterai *Lead Acid*

Karbon merupakan salah satu material yang digunakan untuk mengontrol sulfasi pada baterai *lead acid*. Moseley P. T., 2009 merangkum fungsi penambahan karbon yang diajukan diantara lain meningkatkan lokasi nukleasi, membatasi pertumbuhan kristal, menahan laju pembentukan hidrogen, membantu difusi asam ke bagian dalam NAM, serta meningkatkan konduktivitas elektrik material. Namun pemahaman dasar terhadap peran karbon dalam mekanisme pembentukan dan penguraian PbSO_4 belum diketahui sampai saat ini.

Efek penambahan karbon dalam NAM terhadap *cycle life* sel *lead acid* ditunjukkan pada gambar 2.6. Sel dengan penambahan *carbon black* (AC2, AC4, CB2) dan grafit (FG1) memiliki *cycle life* antara 9200 dan 11300 siklus, pada

konsentrasi karbon 0,2 dan 0,5% wt. Penambahan karbon lebih lanjut mengurangi jumlah siklus. Oleh karena itu penambahan karbon pada NAM umumnya berkisar antara 0,2-0,5 wt% *lead oxide*

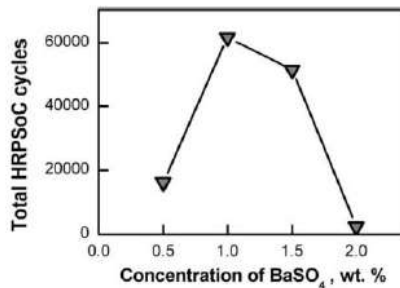


Gambar 2.6 Efek penambahan karbon dalam NAM terhadap *cycle life* sel *lead acid*

2.2.6 Pengaruh Penambahan *Expander* Pada Baterai *Lead Acid*

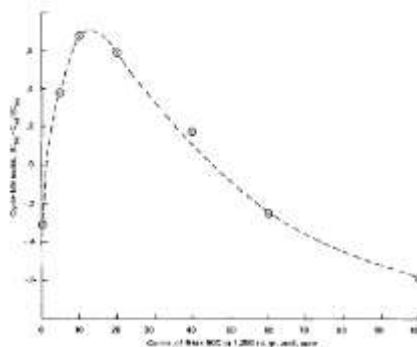
Expander merupakan bahan aditif pada campuran baterai *lead acid* yang pada umumnya terdiri dari BaSO_4 dan lignosulfonate. *Expander* berfungsi untuk meningkatkan luas permukaan dan menstabilkan struktur *negative active material* [9]. Pengaruh penambahan *expander* terhadap performa baterai *Lead Acid* telah banyak diteliti namun mekanismenya belum diketahui secara pasti.

BaSO_4 berfungsi sebagai agen nukleasi (nuklean) untuk pembetulan kristal PbSO_4 , serta menjamin distribusi kristal yang merata diseluruh permukaan pori-pori masa aktif. Hal ini dikarenakan isomorfisme antara PbSO_4 dan kristal BaSO_4 . Penambahan BaSO_4 berdampak pada siklus HRPSOC dari baterai *lead acid* seperti yang ditampilkan pada gambar 2.7. Penambahan BaSO_4 dibawah 1 wt% *lead oxide* menaikkan siklus HRPSOC material aktif, selebihnya akan menurunkan siklus HRPSOC material aktif.



Gambar 2.7 Efek penambahan BaSO_4 pada NAM terhadap *cycle life* sel *lead acid*

Lignosulfonate merupakan polimer polielektrolit hasil sampingan dari produksi lembaran kayu. Lignosulfonate mempengaruhi pertumbuhan kristal PbSO_4 dengan menekan pembentukan kristal besar saat siklus charge dan discharge berulang. Terdapat berbagai macam merk lignosulfonate di pasar dengan jenis ikatan yang berbeda-beda. Ikatan pada lignosulfonate akan mempengaruhi efeknya terhadap performa baterai. Pada gambar 2.8 terlihat bahwa penambahan Reox 80C lignosulfonate hanya meningkatkan *cycle life* sampai 10 % konsentrasi. Penambahan lignosulfonate yang berlebihan akan menurunkan *cycle life* baterai.



Gambar 2.8 Efek penambahan lignosulfonate pada 1,250 sp gr H_2SO_4 terhadap *cycle life* sel *lead acid*

2.2.7 Graphene

Graphene merupakan satu lapisan grafit yang tebalnya sebesar satu atom dengan struktur dua dimensional.

Graphene terdiri dari ikatan karbon-karbon murni yang berbentuk hexagonal dan tersusun seperti sarang madu seperti ditunjukkan pada gambar 2.9



Gambar 2.9 Ilustrasi bentuk ikatan graphene

Selain merupakan material tertipis di dunia material ini memiliki sifat yang unik dibandingkan material lain seperti : luas area spesifik yang besar ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), memiliki kekuatan tarik yang besar (15.10^7 psi), serta memiliki konduktivitas listrik yang sangat tinggi ($1900 \text{ cm}^2/\text{V-s}$).

2.2.8 Teknik Elektroanalisis

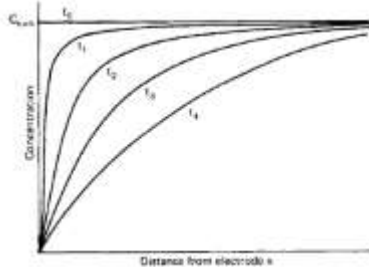
Banyak teknik elektroanalisis yang dapat digunakan untuk menentukan parameter elektrokimia dan membantu peningkatan performa baterai yang sudah ada ataupun baterai yang masih dalam tahap penelitian. Beberapa teknik elektroanalisis akan dijelaskan dalam bagian ini

2.2.8.1 *Cyclic Voltammetry*

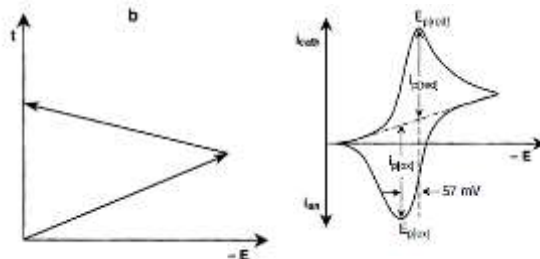
Teknik elektroanalisis menggunakan *Cyclic Voltammetry* pada dasarnya adalah teknik elektroanalisis dengan memberikan voltase yang berubah-ubah secara linear (*ramp voltage*) pada sebuah elektroda. Voltase yang diteliti (*Voltage Scan*) pada umumnya berkisar $\pm 2\text{V}$ dari potensial elektroda ketika tidak diberi arus (potensial jeda) sehingga reaksi pada elektroda dapat diteliti dengan baik.

Selagi voltase yang diberikan mendekati potensial reversibel, arus mengalir yang besarnya meningkat secara parabolik namun kemudian berhenti pada potensial tertentu dikarenakan berkurangnya reaktan. Berkurangnya reaktan ini disebabkan oleh reaksi yang berlangsung di permukaan elektroda. Profil konsentrasi reaktan yang tersebar kedalam

larutan seperti ditunjukkan pada gambar 2.10 Ketika konsentrasi reaktan berkurang didalam larutan, laju transpor difusi pada permukaan elektroda berkurang, dan bersamaan dengan itu arus juga berkurang. Oleh karena itu arus nampak seperti memiliki sebuah titik maksimum tertentu seperti terlihat pada gambar 2.11

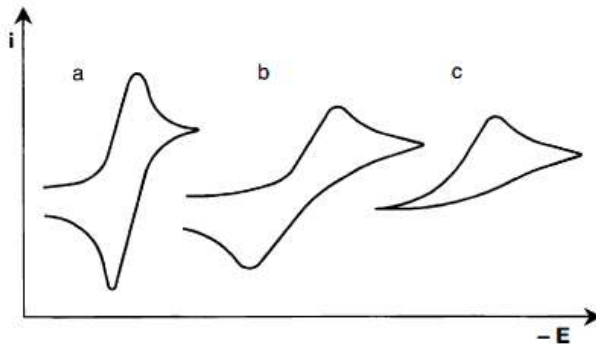


Gambar 2.10 Profil konsentrasi untuk reduksi sebuah spesies pada *cyclic voltammetry*



Gambar 2.11 (kiri) perubahan voltase terhadap waktu dalam cyclic voltammetry dan (kanan) kurva yang dihasilkan cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry memberikan informasi kualitatif dan kuantitatif mengenai karakter redoks elektroda. Berdasarkan karakteristik daripada grafik yang didapatkan dari pengujian maka dapat ditentukan apakah reaksi reduksi yang terjadi *reversible*, *quasi reversible*, atau *irreversible* seperti ditunjukkan pada gambar 2.9.



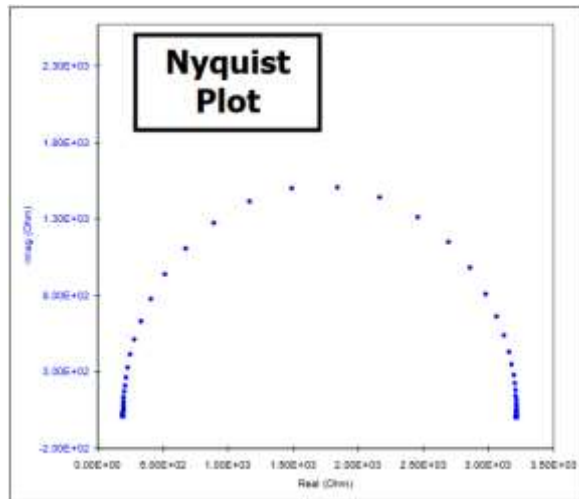
Gambar 2.12 Perbandingan antara plot reaksi elektrokimia (a) reversibel (b) semi-reversibel (c) irreversibel dalam pengujian cyclic voltammetry

2.2.8.2 Metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Electrochemical Impedance Spectroscopy adalah teknik analisa baterai menggunakan arus *alternating current* (AC) untuk menemukan impedansi pada elektroda. Dengan mengetahui impedansi dari elektroda maka mekanisme reaksi elektrokimia dapat diketahui.

Impedansi adalah kemampuan rangkaian untuk memberikan tahanan terhadap arus listrik. Berbeda dengan resistansi, impedansi tidak mengikuti asumsi : hukum ohm dapat diterapkan pada setiap potensial dan arus; harga tahanan tidak tergantung pada frekuensi, Arus dan potensial AC melalui resistor berada pada fasa yang sama.


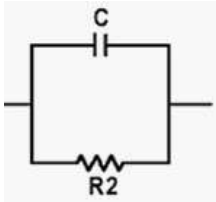
Data EIS pada umumnya disajikan dalam plot *nyquist* seperti ditunjukkan pada gambar 2.10 Plot *nyquist* membandingkan komponen riil dengan komponen nyata daripada impedansi pada *range* frekuensi tertentu.

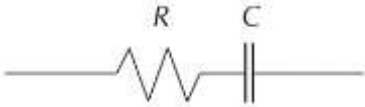



Gambar 2.13 Ilustrasi nyquist plot

Untuk menganalisa plot *nyquist* yang telah didapat pada pengujian elektroda, digunakan teknik *equivalent circuit modelling*. *Equivalent circuit modelling* adalah analisa plot *nyquist* dengan membuat model *electrical circuit* yang dapat menghasilkan plot yang hampir sama dengan plot hasil pengujian. Berikut adalah fenomena yang mempengaruhi laju reaksi elektrokimia beserta *Equivalent Circuit Model*-nya.

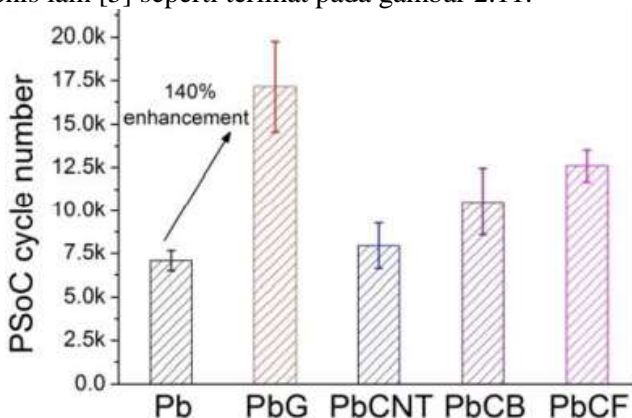
Tabel 2.2 *Equivalent Circuit Model* pada tiap fenomena

Fenomena	<i>Equivalent Circuit Model</i>	Total impedans i
Tahanan pada elektrolit		$Z = R_{\Omega}$
Reaksi Elektrokimi a		$Z = 1/(1/R_1 + j\omega C)$

Blocking Electrode or Pure Capacitive Coating		$Z = R + \frac{1}{j\omega C}$
Mass transport		$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}} (1 - j)$

2.3 Penelitian Terdahulu

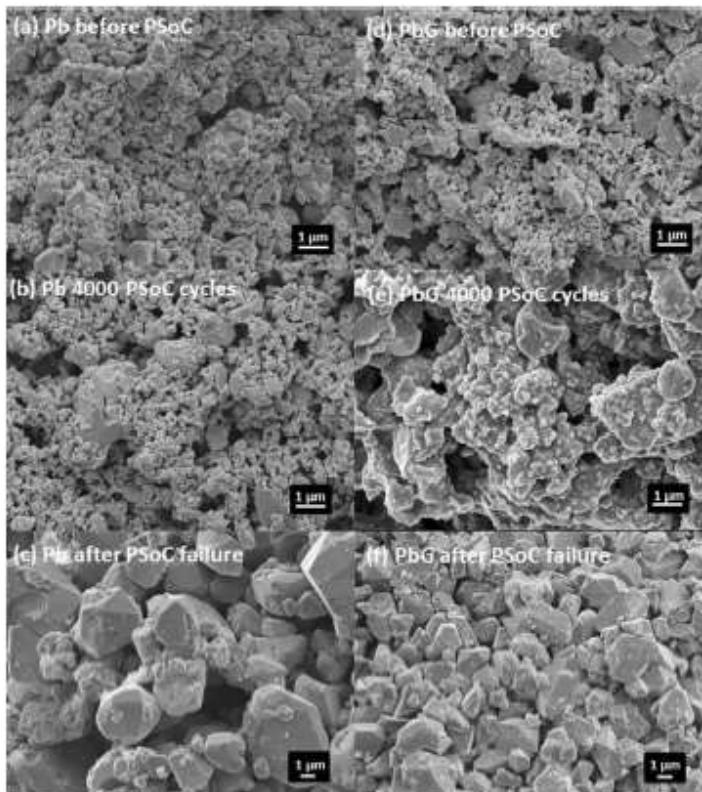
Yeung K, 2013 melakukan penelitian efek penambahan *graphene* terhadap jumlah siklus PSoC baterai *lead acid*. Dalam penelitian ini dilakukan perbandingan antara angka siklus PSoC dari Pb murni, Pb dengan penambahan *graphene*, Pb dengan penambahan *carbon nanotube transistor*, Pb dengan penambahan karbon hitam, serta Pb dengan penambahan *carbon fiber*. Hasil yang didapat adalah penambahan *graphene* meningkatkan angka siklus PSoC sebesar 140% dan mengalahkan angka siklus PSoC dengan penambahan karbon jenis lain [5] seperti terlihat pada gambar 2.11.



Gambar 2.14 Perbandingan *PSoC cycle number* dengan penambahan berbagai jenis karbon [5]

Perbandingan hasil SEM *negative active material* dari plat pb dan plat pb yang telah dicampur *graphene* selama

pengujian *PSoC* ditunjukkan pada gambar 2.12. Terlihat bahwa partikel NAM pada kedua plat besarnya berkisar pada skala nano meter terlihat pada gambar 2.12a dan 2.12d. Pada umur siklus 4000 plat Pb mulai membentuk partikel NAM dengan besaran nano. Setelah terjadi kegagalan terlihat bahwa partikel yang terbentuk pada plat Pb berukuran antara 1 hingga 8 μm sedangkan partikel pada Pb yang dicampur graphene hanya berkisar 1 hingga 2 μm .



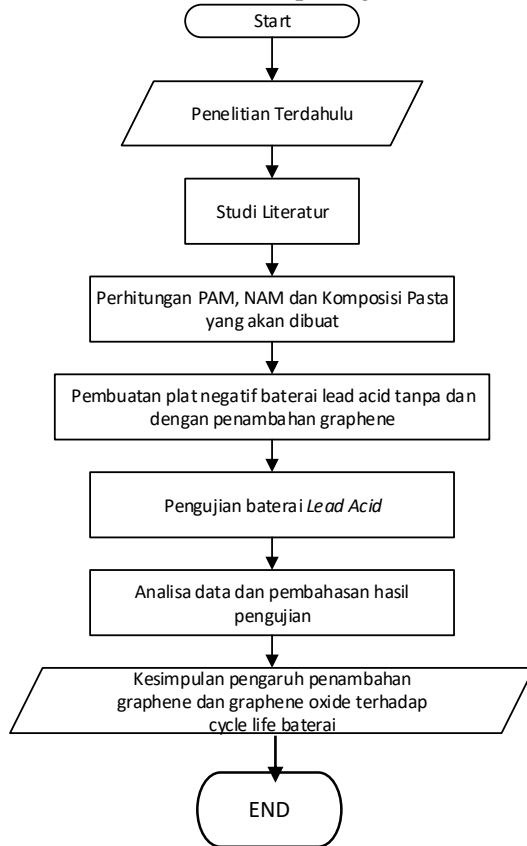
Gambar 2.15 Perbandingan gambar SEM pada NAM Pb dan PbG sebelum PSoC, setelah 4000 siklus, dan setelah gagal

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

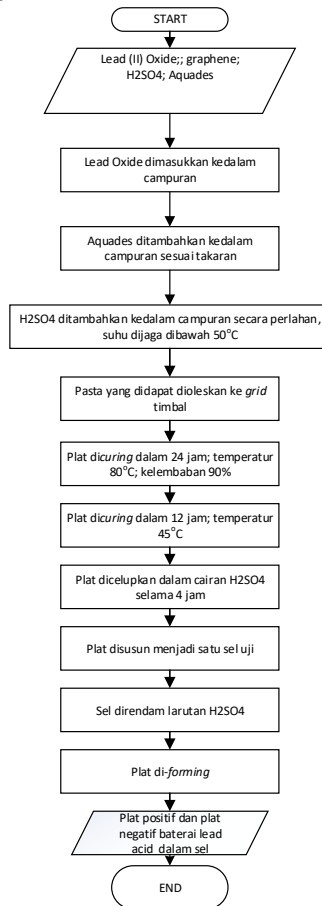
3.1 Diagram alir Penelitian

Prosedur penelitian yang dilaksanakan pada penelitian ini dapat dilihat secara sistematis pada gambar 3.1.



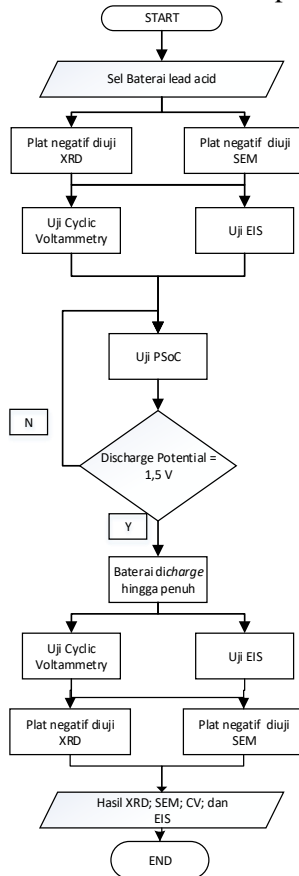
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

Prosedur pembuatan baterai *lead acid* untuk sampel pengujian ini dapat dilihat secara sistematis pada gambar 3.2



Gambar 3.2 Diagram alir pembuatan plat baterai *lead acid*

Prosedur pengujian sel baterai *lead acid* untuk sampel pengujian ini dapat dilihat secara sistematis pada gambar 3.3



Gambar 3.3 Diagram alir pengujian plat baterai *lead acid*

3.2 Alat dan bahan

Dalam pelaksanaan penelitian dibutuhkan alat dan bahan sebagai berikut

3.2.1 Bahan penyusun plat baterai *lead acid*

Untuk membuat plat baterai *lead acid* yang mengandung graphene dibutuhkan bahan-bahan sebagai berikut antara lain :

1. *Grid* Pasta Pb-Sn
2. Lead Oxide 200 gram
3. Aquades 3,01 ml
4. H₂SO₄ (aq) 150 ml
5. Graphene 2 gram

3.2.2 Alat uji

Untuk melakukan karakterisasi dan elektroanalisis baterai *lead acid* yang mengandung graphene dibutuhkan bahan-bahan sebagai berikut antara lain :

1. Scanning Electron Microscope (SEM)
2. X-Ray Diffraction (XRD)
3. Mercury Sulfate Reference Electrode (Hg/Hg₂SO₄)
4. AUTOLAB Potensiostat
5. 8 Channel Battery Analyzer (BST8-MA, MTI Corporation, US)

3.3 Perhitungan komposisi material yang dibutuhkan

Untuk mengetahui berapa material yang dibutuhkan dalam sintesis pasta baterai *lead acid* maka dilakukan perhitungan sebagai berikut:

3.3.1 Contoh perhitungan *positive active material* (PAM) pada baterai *lead acid* kapasitas 10ah dengan $\eta_{\text{PAM}} = 50\%$

Massa elektrokimia spesifik dari PbO₂ adalah $\delta_{\text{PbO}_2} = 4,463 \text{ gr/Ah}$. Sehingga untuk sel 10 Ah dibutuhkan :

$$G_{\text{PbO}_2}^e = 10 \times 4,463 = 44,63 \text{ gr PbO}_2$$

Jumlah diatas hanya terdiri dari *energetic structure* (G_e) saja. Untuk menghitung total massa PAM, *skeleton structure* (G_s harus dimasukkan kedalam perhitungan. Apabila

perbandingan G_e dan G_s adalah $\eta_{PAM} = 50\%$ maka total massa PAM adalah :

$$G_{PAM} = 44,63 \times \frac{100}{50} = 89,26 \text{ gr/cell}$$

Maka didapat Koefisien berat (β)

$$\beta_{PbO_2} = \frac{89,26}{10Ah} = 8,926 \text{ gr/Ah}$$

3.3.2 Contoh perhitungan *negative active material* (NAM) pada baterai *lead acid* kapasitas 10ah dengan $\eta_{NAM} = 45\%$

Berat elektrokimia spesifik dari PbO_2 adalah $\delta_{Pb} = 3,866 \text{ gr/Ah}$. Sehingga untuk sel 10 Ah dibutuhkan :

$$G_{PbO_2}^e = 10 \times 3,866 = 38,66 \text{ gr Pb}$$

Jumlah diatas hanya terdiri dari *energetic structure* (G_e) saja. Untuk menghitung total massa PAM, *skeleton structure* (G_s) harus dimasukkan kedalam perhitungan. Apabila perbandingan G_e dan G_s adalah $\eta_{NAM} = 45\%$ maka total massa NAM adalah :

$$G_{PAM} = 38,66 \times \frac{100}{50} = 85,91 \text{ gr/cell}$$

Maka didapat Koefisien berat (β)

$$\beta_{PbO_2} = \frac{85,91}{10Ah} = 8,591 \text{ gr/Ah}$$

3.3.3 Contoh perhitungan H_2SO_4 pada baterai *lead acid* kapasitas 10ah

72 Ah diberikan oleh 1L H_2SO_4 dengan konsentrasi 1,25 densitas relatif (5,0M) [4]. Maka 10 Ah akan diberikan H_2SO_4 dengan :

$$V_{H_2SO_4} = \frac{10 \text{ Ah} \times 1000 \text{ ml}}{72 \text{ Ah}} = 138,89 \text{ ml/cell}$$

$$G_{H_2SO_4} = 694,5 \times 1,25 = 868,05 \text{ gr}$$

Sehingga untuk 10 Ah baterai *lead acid* harus mengandung :

$$PAM = 89,26 \text{ gr}$$

$$NAM = 85,91 \text{ gr}$$

$$H_2SO_4 = 138,89 \text{ L}$$

Perhitungan material yang dibutuhkan untuk berbagai variasi kapasitas ditunjukkan pada tabel 3.1

Tabel 3.1 Perhitungan material yang dibutuhkan untuk berbagai variasi kapasitas

Capacity (Ah)	η_{PAM}	η_{NAM}	Geq PbO ₂ (gr)	Geq Pb (gr)	G PAM (gr)	G NAM (gr)	V H ₂ SO ₄ (L)
10	0.5	0.45	44.63	38.66	89.26	85.91	138.889
	0.5	0.4				96.65	
	0.45	0.45			99.18	85.91	
	0.45	0.4				96.65	
20	0.5	0.45	89.26	77.32	178.52	171.82	277.778
	0.5	0.4				193.30	
	0.45	0.45			198.36	171.82	
	0.45	0.4				193.30	
30	0.5	0.45	133.89	115.98	267.78	257.73	416.667
	0.5	0.4				289.95	
	0.45	0.45			297.53	257.73	
	0.45	0.4				289.95	
40	0.5	0.45	178.52	154.64	357.04	343.64	555.556

	0.5	0.4			396.7 1	386. 60	
	0.45	0.45				343. 64	
	0.45	0.4				386. 60	
50	0.5	0.45	223. 15	193. 3	446.3 0	429. 56	694.4 444
	0.5	0.4				483. 25	
	0.45	0.45			495.8 9	429. 56	
	0.45	0.4				483. 25	
60	0.5	0.45	267. 78	231. 96	535.5 6	515. 47	833.3 333
	0.5	0.4				579. 90	
	0.45	0.45			595.0 7	515. 47	
	0.45	0.4				579. 90	

3.3.4 Contoh perhitungan komposisi pasta pada baterai *lead acid*

Dalam pembuatan pasta akan digunakan bahan sebagai berikut :

1. *Lead Oxide* dengan kandungan 80% PbO dan 20% Pb sebanyak 1kg
2. Rasio H₂SO₄ VS LO 6% terhadap massa LO (60 gr)
3. H₂SO₄ dengan densitas spesifik 1,25 kg/L
4. Untuk mendapatkan pasta dengan kepadatan sebesar 4 gr/cm³ dibutuhkan larutan sejumlah 200ml. [4]

Reaksi kimia dalam pembentukam 3BS:



Perhitungan komposisi pasta per 1kg LO dilakukan dalam tiga tahap. Tahap pertama adalah menentukan berapa gram 3BS akan terbentuk ketika 60g H₂SO₄ digunakan per 1kg LO. Diketahui berat molekul 3BS 990,83 g/mol dan H₂SO₄ 98,08 g/mol. Maka dengan 60 g didapat 3BS sebanyak :

$$G_{3BS} = \frac{60 \times 990,83}{98,08} = 606,1 \text{ gr 3BS per 1kgLO}$$

Berikutnya adalah menghitung berapa gram PbO yang tidak bereaksi. Sebelumnya kita harus mengetahui berapa gram PbO yang bereaksi dengan LO. Dapat dilihat pada reaksi bahwa 1 mole 3BS terbentuk dari 4 mol PbO. Berat molekuler untuk 3BS adalah 990,8 g/mol dan PbO adalah 223,19 g/mol. Maka PbO yang bereaksi sebanyak :

$$G_{PbO} = \frac{(4 \times 223,19) \times 606}{990,83} = 546 \text{ gr 3BS per 1kgLO}$$

Maka dengan mengurangi jumlah PbO awal (800 gr) dengan jumlah PbO (546 gr) yang bereaksi akan didapat jumlah PbO yang tidak bereaksi sebanyak 254 gram. Maka pasta yang dibuat akan memiliki komposisi sebagai berikut

$$3BS = 606 \text{ gr}$$

$$PbO = 254 \text{ gr}$$

$$Pb = 200 \text{ gr}$$

$$\text{Total} = 1060 \text{ gr}$$

Terakhir adalah menghitung volume H₂SO₄ dan H₂O yang dibutuhkan dalam pencampuran pasta. Pada 25°C larutan H₂SO₄ dengan kepadatan 1,25gr/cm³ mengandung 4,3260 mol per liter. Dalam contoh perhitungan digunakan 60 g H₂SO₄ per 1kg LO. Dengan membagi H₂SO₄ yang digunakan dengan berat molekuler maka didapat mol H₂SO₄ yang bereaksi dengan 1kg H₂SO₄ sebesar :

$$\frac{\text{Weight}_{H_2SO_4}}{\text{Molecular Weight}_{H_2SO_4}} = \frac{60 \text{ gr}}{98,07 \frac{\text{gr}}{\text{M}}} = 0,61 \text{ M}$$

Maka 0,61 M H₂SO₄ terkandung dalam :

$$V_{H_2SO_4}^{1,25} = \frac{(0,61 \times 1000)}{4,3260} = 141 \text{ ml}$$

Untuk mendapatkan kepadatan pasta sebesar 4 gr/cm^3 dibutuhkan 200 ml larutan. Maka untuk mencapai kepadatan yang dimaksud campuran ditambahkan air sebanyak 59 ml.

Hasil perhitungan komposisi untuk berbagai variasi massa Lead Oxide yang digunakan ditunjukkan pada tabel 3.2

Tabel 3.2 Komposisi pasta baterai *lead acid*

Massa Lead Oxide (gr)	Sebelum bereaksi			Komposisi setelah reaksi				Larutan yang dibutuhkan		
	PbO*	Pb*	H ₂ SO ₄ *	3BS*	PbO*	Pb*	Total*	V H ₂ SO ₄ (ml)	V H ₂ O (ml)	V Total
500	400	100	300	301	129	100	530	7.07	2.93	10
1000	800	200	600	601	259	200	1060	14.14	5.86	20
5000	4000	1000	3000	3007	1293	1000	5300	70.71	29.29	100
10000	8000	2000	6000	6014	2586	2000	10609	141.41	58.59	200

*dalam gram

3.4 Pembuatan Plat Negatif Baterai Asam Timbal

Dalam sub-bab ini akan dijelaskan pelaksanaan pembuatan plat negatif baterai asam timbal. Plat negatif dengan dan tanpa graphene dibuat dan di-curing pada *batch* yang berbeda

3.4.1 Plat negatif tanpa graphene

Dalam pembuatan plat negatif tanpa graphene digunakan lead oxide (PbO) dari SAP Chemical dengan kandungan 90%, H_2SO_4 dengan konsentrasi 1,26 sp.gr, serta aquades sebagai pelarut.

Lead Oxide powder yang didapat ditumbuk di penumbuk keramik hingga terlihat halus. Bubuk lead oxide yang telah ditumbuk kemudian dimasukkan kedalam beaker glass sebesar 500 ml merek pyrex yang telah dipasang termometer kaca untuk menentukan suhu campuran. Bubuk lead oxide diaduk secara kering selama dua menit. Setelah dua menit, selagi diaduk H_2O sebanyak 5,86 ml dimasukkan kedalam campuran sekaligus, pada saat ini campuran berbentuk seperti lumpur dengan warna oranye. Pengadukan dilanjutkan selama 30 menit bersamaan dengan penetesan H_2SO_4 sebanyak 14,14 ml menggunakan pipet. Penetesan tidak menggunakan interval waktu namun diawasi dengan melihat temperatur pada termometer kaca agar suhu tidak melebihi 50°C . Pengadukan dilakukan menggunakan spatula kaca dan kecepatan pengadukan yang dilakukan tidak konstan. Setelah dilakukan pengadukan didapat padatan berwarna merah muda dan konsistensi seperti semen.

Setelah dilakukan pengadukan maka dilakukan proses gridding dan pasting. Grid didapat dari indobatt dan dipotong menjadi 8×1 grid dengan luasan tiap gridnya $0,75 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Grid diletakkan diatas alas kaca dan pasta yang telah dibuat di berikan diatas grid. Pasta diratakan terhadap grid menggunakan scrapper berbahan *stainless steel*, pada kedua sisi. Dalam meratakan masih terdapat lubang-lubang kecil yang masih sulit terisi dengan pasta. Pasta diangkat dari kaca secara perlahan untuk dipindahkan ke proses *curing*.

Proses *curing* dilakukan selama 24 jam dengan menggunakan furnace yang telah dipasang sensor temperatur dan kelembaban. Nampan berisi air ditaruh di rak terbawah dengan maksud agar air dapat menguap dan meningkatkan kelembaban oven. Plat ditaruh secara tegak di dalam oven agar kedua sisi terkena uap secara merata. *Set Point* oven diatur agar berada pada temperatur 80°C , namun suhu furnace bervariasi

antar 60 °C hingga 100°C. Dikarenakan oven yang dipakai tidak kedap udara, humidity hanya mencapai 75-85%. Air pada nampan diisi kembali setiap dua jam sekali agar tidak kering. Dalam melakukan pengisian air pintu oven dibuka sehingga humidity berkurang. Proses curing dilanjutkan dengan proses drying selama 12 jam dengan temperatur 45°C

Plat yang telah *dicuring* kemudian direndam dalam larutan H_2SO_4 dengan konsentrasi 1,26 sp.gr. Perendaman dilakukan selama 4 jam dalam posisi kedua sisi plat tegak agar terpapar larutan.

Setelah dilakukan proses *curing* plat *deforming* menggunakan potensiostat autolab dengan siklus charging 2A selama 4 jam dan istirahat selama 30 menit, siklus dilakukan sebanyak enam kali.

3.4.2 Plat negatif tanpa graphene

Dalam pembuatan plat negatif dengan graphene digunakan lead oxide (PbO) dari SAP Chemical dengan kandungan 90% sebanyak 100gr, graphene didapat dari teknik material metalurgi FTI ITS sebanyak 0,2gr, H_2SO_4 dengan konsentrasi 1,26 sp.gr sebanyak 14,14 ml, serta aquades 5,86 ml sebagai pelarut.

Lead Oxide powder yang didapat ditumbuk di penumbuk keramik hingga terlihat halus. Bubuk lead oxide yang telah ditumbuk kemudian dimasukkan kedalam beaker glass sebesar 500 ml merek pyrex yang telah dipasang termometer kaca beserta dengan bubuk graphene. Bubuk lead oxide dan bubuk graphene diaduk secara kering selama dua menit. Setelah dua menit, selagi diaduk H_2O sebanyak 5,86 ml dimasukkan kedalam campuran sekaligus, pada saat ini campuran berbentuk seperti lumpur dengan warna merah kehitaman. Pengadukan dilanjutkan selama 30 menit bersamaan dengan penetesan H_2SO_4 sebanyak 14,14 ml menggunakan pipet. Penetesan tidak menggunakan interval waktu namun diawasi dengan melihat temperatur pada termometer kaca agar suhu tidak melebihi 50°C. Setelah dilakukan pengadukan didapat padatan berwarna hitam dan konsistensi seperti semen.

Setelah dilakukan pengadukan maka dilakukan proses gridding dan pasting. Grid didapat dari indobatt dan dipotong menjadi 8 x 1 grid dengan luasan tiap gridnya 0,75 cm x 1 cm. Grid diletakkan diatas alas kaca dan pasta yang telah dibuat di berikan diatas grid. Pasta diratakan terhadap grid menggunakan scrapper berbahan *stainless steel*, pada kedua sisi. Dalam meratakan masih terdapat lubang-lubang kecil yang masih sulit terisi dengan pasta. Pasta diangkat dari kaca secara perlahan untuk dipindahkan ke proses *curing*.

Proses *curing* dilakukan selama 24 jam dengan menggunakan furnace yang telah dipasang sensor temperatur dan kelembaban. Nampian berisi air ditaruh di rak terbawah dengan maksud agar air dapat menguap dan meningkatkan kelembaban oven. Plat ditaruh secara tegak di dalam oven agar kedua sisi terkena uap secara merata. *Set Point* oven diatur agar berada pada temperatur 80°C, namun suhu furnace bervariasi antar 60°C hingga 100°C. Dikarenakan oven yang dipakai tidak kedap udara, humidity hanya mencapai 75-85%. Air pada nampian diisi kembali setiap dua jam sekali agar tidak kering. Dalam melakukan pengisian air pintu oven dibuka sehingga humidity berkurang. Proses *curing* dilanjutkan dengan proses *drying* selama 12 jam dengan temperatur 45°C

Plat yang telah *dicuring* kemudian direndam dalam larutan H_2SO_4 dengan konsentrasi 1,26 sp.gr. Perendaman dilakukan selama 4 jam dalam posisi kedua sisi plat tegak agar terpapar larutan.

Setelah dilakukan proses *curing* plat *deforming* menggunakan potensiostat autolab dengan siklus charging 2A selama 4 jam dan istirahat selama 30 menit, siklus dilakukan sebanyak enam kali.

3.5 Uji PSoC Baterai *lead acid*

Uji PSoC dilakukan untuk mendapatkan banyaknya siklus yang dapat dilalui baterai *lead acid* dalam kondisi PSoC sebelum akhirnya mengalami kegagalan. Pengujian dilakukan dengan menggunakan *Autolab Potensiostat* seperti pada gambar 3.7

Tahapan dalam melakukan uji PSoC adalah sebagai berikut :

1. Sel di-charge dengan arus 0,6A selama 30 detik
2. Sel di-discharge dengan arus 0,6A selama 30 detik
3. Sel diistirahatkan selama 5 detik
4. Tahap 1-3 diulang hingga mencapai *cut off potential* pada 1.7V.
5. Setiap sel diisi kembali hingga *fully charged* pada 2.4V

3.6 Karakterisasi morfologi dan komposisi plat *lead acid*

Untuk mengetahui morfologi dan komposisi dari plat baterai dilakukan uji karakterisasi. Komposisi baterai sebelum dan setelah mengalami siklus PSoC dilakukan dengan melakukan uji *X-Ray diffraction test* dengan radiasi Cu K α . Alat uji XRD ditunjukkan pada gambar 3.5 Sedangkan untuk mengetahui morfologi dari plat baterai dilakukan uji *scanning electron microscope* (SEM) seperti pada gambar 3.6sebelum dan setelah mengalami HRPSoC.



Gambar 3.4 Alat Uji SEM



Gambar 3.5 Alat Uji XRD

3.7 Karakterisasi elektrokimia plat *lead acid*

Sel baterai *lead acid* diuji menggunakan metode *cyclic voltammetry* (CV) dan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) agar dapat dianalisa karakteristik elektrokimianya. Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan Potensiostat/Galvanostat Autolab Seri di laboratorium metalurgi teknik mesin ITS seperti ditunjukkan pada gambar 3.7



Gambar 3.6 Autolab Potensiostat

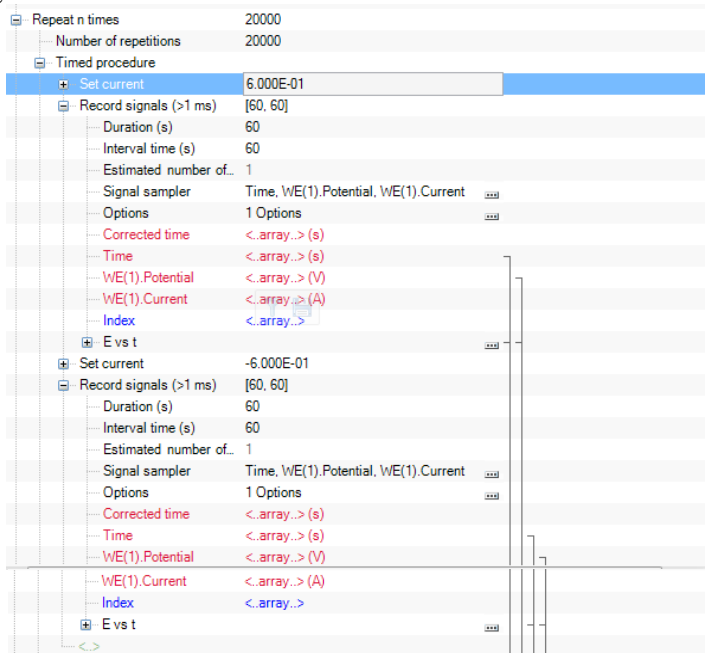
Uji CV dan EIS dilakukan sebelum dan sesudah sel mengalami siklus PSOC agar didapatkan perbandingan. Uji CV dilakukan secara galvanostatik dengan pemindaian dari -2A hingga 2A dan laju pemindaian sebesar $0,01 \text{ A s}^{-1}$. *Reference Electrode* yang digunakan adalah merkuri sulfida ($\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$). Untuk uji EIS dilakukan dalam *range* frekuensi 10 mHz hingga 10 kHz dengan 10mV perturbasi.

BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

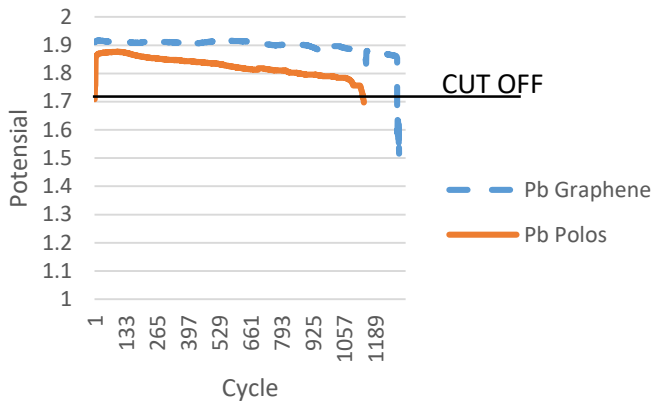
4.1 Hasil Pengujian High Rate Partial State of Charge

Pengujian partial state of charge diawali dengan mendischarge baterai hingga 50% *state of charge* atau 2.01 Volt *open circuit voltage*. Setelah dilakukan discharge baterai dikenai charge dengan arus sebesar 600mA selama 60 detik dan discharge sebesar 600mA selama 60 detik juga untuk mensimulasikan kondisi *partial state of charge*. Pengujian dilakukan hingga potensial baterai mencapai cut off potential pada 1.7 volt. Prosedur pengujian autolab dapat dilihat pada gambar 3.1.



Gambar 4.1 Prosedur pengujian PSOC pada autolab

Pengujian dilakukan pada plat negatif dengan aditif graphene dan plat negatif tanpa aditif. Potensial diukur pada setiap akhir cycle. Grafik perbandingan cycle life plat negatif dengan aditif graphene vs plat negatif tanpa aditif dalam pengujian PSOC ditunjukkan pada gambar 4.1



Gambar 4.2 Perbandingan cycle life plat negatif dengan aditif graphene vs plat negatif tanpa aditif dalam pengujian PSOC

Plat negatif tanpa aditif graphene mencapai *cut off voltage* pada siklus ke-1141. Plat negatif dengan aditif graphene mencapai *cut off voltage* lebih lama yaitu pada siklus ke 1282. Terjadi peningkatan umur siklus plat negatif dengan aditif graphene sebesar 12,35% dari plat tanpa aditif graphene. Graphene dapat menahan laju pembentukan kristal PbSO_4 irreversible dikarenakan graphene berpengaruh terhadap bertambah banyaknya lokasi nukleasi kristal PbSO_4 dan menahan laju pertumbuhannya [4]. Namun peningkatan tidak sebesar penelitian sebelumnya yang melaporkan bahwa terjadi peningkatan sebesar 140% pada penambahan campuran dengan graphene. Perbedaan komposisi pasta dan proses curing dapat menyebabkan perbedaan ini [5].

Terdapat perbedaan karakteristik kurva dimana Pb tanpa penambahan graphene lebih miring daripada dengan penambahan graphene. Hal ini menunjukkan variasi mid point voltage Pb dengan graphene lebih sedikit daripada Pb tanpa penambahan graphene.

4.2 Hasil Pengujian Cyclic Voltammetry

Pengujian cyclic voltammetry dilakukan secara galvanostatic antara 0V hingga -1,8V. Laju *scan rate* yang

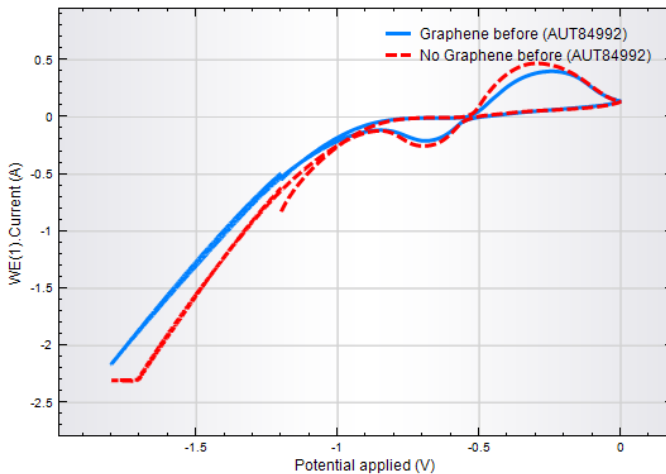
digunakan adalah 1,5mv/s. Ukuran plat yang diuji sebesar 0,75 cm². Larutan H₂SO₄ yang digunakan memiliki densitas spesifik 1,26 sp. gr. Reference Electrode yang digunakan adalah Ag/AgCl. Prosedur terkait dapat dilihat pada gambar 4.2.

CV staircase	[-1.200, 0.000, -1.800, -1.200, 2, 0.00150...]
Start potential (V)	-1.200
Upper vertex potential (V)	0.000
Lower vertex potential (V)	-1.800
Stop potential (V)	-1.200
Number of stop crossings	2
Step potential (V)	0.00024
Scan rate (V/s)	0.0015000
Estimated number of poin...	11810
Interval time (s)	0.162667
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current
Options	1 Options
Potential applied	<.array..> (V)
Time	<.array..> (s)
WE(1).Current	<.array..> (A)
Scan	<.array..>
WE(1).Potential	<.array..> (V)
Index	<.array..>
i vs E	

Gambar 4.2 Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene sebelum uji PSOC

4.2.1 Pengaruh penambahan graphene terhadap grafik CV sebelum uji PSOC

Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif ditampilkan pada gambar 4.3 Peak current plat negatif dengan aditif graphene berada pada 0,27A dan peak potential -0,22V. Peak current plat negatif tanpa aditif berada pada 0,498A dan peak potential berada pada 0,3V. Berdasarkan peak tersebut maka reaksi pada plat negatif tanpa aditif graphene lebih reversible daripada dengan aditif graphene.

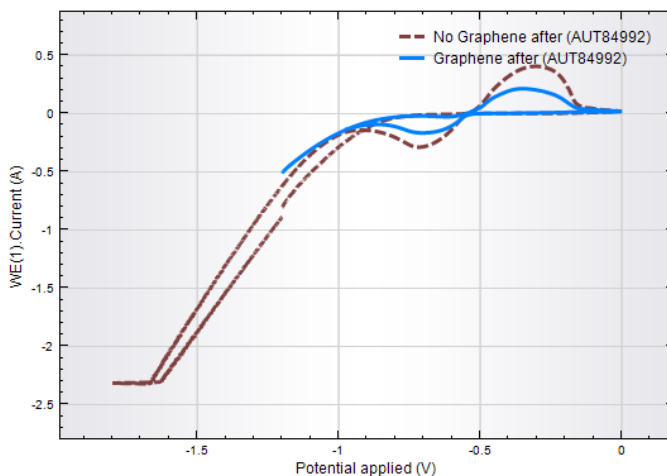


Gambar 4.3 Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene sebelum uji PSOC

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Yeung K. et. al (2013) penambahan graphene pada plat negatif baterai asam timbal akan meningkatkan reversibilitas reaksi pada plat. Hasil yang didapat bertolak belakang dengan teori ini. Kesalahan dapat terjadi pada saat proses *pasting* dan *curing* plat negatif. Kecepatan pengadukan pada saat proses *pasting* tidak konstan sehingga jumlah adukan selama 30 menit antara satu pasta dengan pasta yang lain tidak sama, hal ini dapat menyebabkan tidak meratanya pencampuran H_2SO_4 terhadap lead oxide. Proses *curing* dilakukan menggunakan furnace yang diberikan naman berisi air dibawahnya untuk menjaga humidity. Suhu furnace yang tidak konstan disertai dengan humidity yang naik turun selama proses *curing* dapat menyebabkan berkurangnya pembentukan kristal 4BS yang tidak diinginkan. Temperatur dan waktu *curing* mempengaruhi hasil dari proses *curing*. Apabila *curing* dilakukan pada temperatur diatas $80^{\circ}C$, kristal 3BS akan berubah menjadi 4BS. Dibawah temperatur tersebut 4BS tidak dapat terbentuk. Selain itu timbal bebas (Pb) dalam pasta teroksidasi menjadi *lead oxide* [4].

4.2.2 Pengaruh penambahan graphene terhadap grafik CV setelah uji PSOC

Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif ditampilkan pada gambar 4.3. Peak current plat negatif dengan aditif graphene berada pada 0,18A dan peak potential -0,31V. Peak current plat negatif berada pada 00,41A dan peak potential berada pada -0,22 V. Berdasarkan peak tersebut maka reaksi pada plat negatif tanpa aditif graphene lebih reversible daripada tanpa aditif graphene.



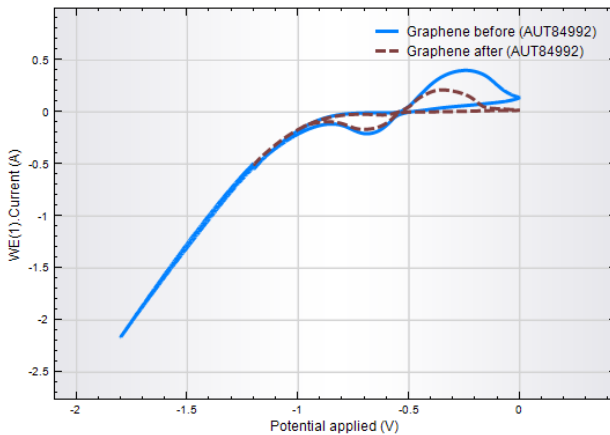
Gambar 4.4 Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene setelah uji PSOC

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Yeung K. et. al (2013) penambahan graphene pada plat negatif baterai asam timbal akan meningkatkan reversibilitas reaksi pada plat. Hasil yang didapat bertolak belakang dengan teori ini. Kesalahan dapat terjadi pada saat proses *pasting* dan *curing* plat negatif. Kecepatan pengadukan pada saat proses *pasting* tidak konstan sehingga jumlah adukan selama 30 menit antara satu pasta dengan pasta yang lain tidak sama, hal ini dapat menyebabkan tidak meratanya pencampuran H_2SO_4 terhadap lead oxide. Proses curing dilakukan menggunakan furnace yang diberikan

nampan berisi air dibawahnya untuk menjaga humidity. Suhu furnace yang tidak konstan disertai dengan humidity yang naik turun selama proses curing dapat menyebabkan berkurangnya pembentukan kristal. Temperatur dan waktu *curing* mempengaruhi hasil dari proses *curing*. Apabila *curing* dilakukan pada temperatur diatas 80°C , kristal 3BS akan berubah menjadi 4BS. Dibawah temperatur tersebut 4BS tidak dapat terbentuk. Selain itu timbal bebas (Pb) dalam pasta teroksidasi menjadi *lead oxide* [4].

4.2.3 Perbandingan grafik CV setelah dan sebelum uji PSOC pada plat negatif tanpa aditif graphene

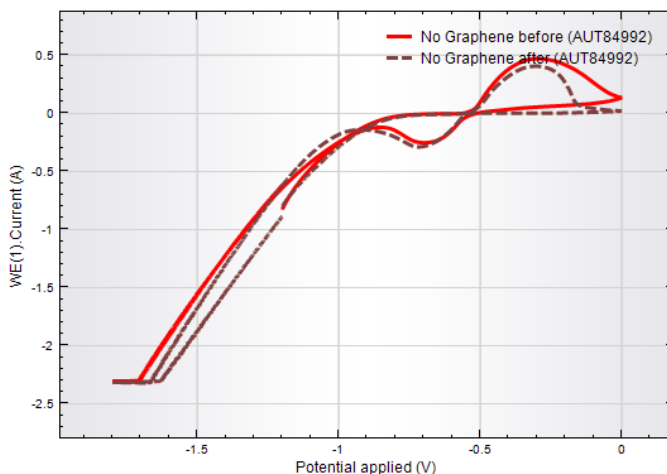
Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif ditampilkan pada gambar 4.4 Peak current plat negatif tanpa aditif sebelum PSOC berada pada 0,498A dan peak potential berada pada 0,3V. Peak current plat negatif dengan aditif graphene sesudah uji PSOC berada pada 0,41A dan peak potential -0,22V. Peak current plat negatif berada pada 0,18A dan peak potential berada pada 0,31 V. Berdasarkan peak tersebut maka reaksi pada sebelum uji PSOC lebih reversible daripada sesudah PSOC. Turunnya reversibilitas setelah uji PSOC disebabkan oleh terbentuknya kristal PbSO_4 irreversibel.



Gambar 4.5 Grafik cyclic voltammetry plat negatif tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC

4.2.4 Perbandingan grafik CV setelah dan sebelum uji PSOC dengan aditif graphene

Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif ditampilkan pada gambar 4.5. Peak current plat negatif tanpa aditif sebelum PSOC berada pada 0,498A dan peak potential berada pada 0,3V. Peak current plat negatif dengan aditif graphene sesudah uji PSOC berada pada 0,41A dan peak potential -0,22V. Peak current plat negatif berada pada 0,18A dan peak potential berada pada 0,31 V. Berdasarkan peak tersebut maka reaksi pada sebelum PSOC lebih reversible daripada sesudah PSOC. Turunnya reversibilitas setelah uji PSOC disebabkan oleh terbentuknya kristal PbSO_4 irreversibel.

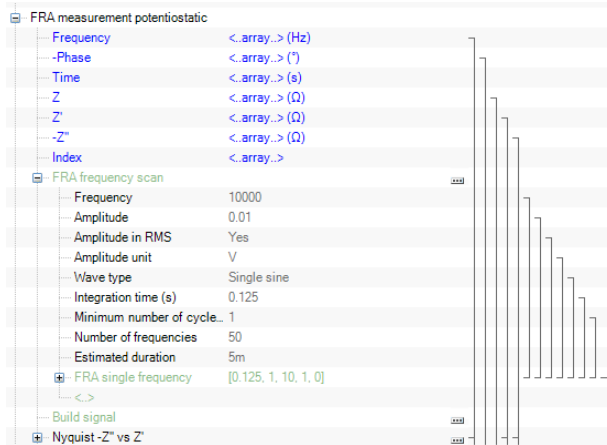


Gambar 4.6 Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC

4.3 Hasil Pengujian Electro Impedance Spectroscopy

Dengan menggunakan pengujian *electrochemical impedance spectroscopy* dapat diketahui perbedaan mekanisme elektrokimia yang terjadi pada plat negatif dengan penambahan graphene dan tanpa penambahan graphene. Pengujian dilakukan dalam range frekuensi 10mHZ hingga 10 KHZ, potensial -0,56 volt VS elektroda referensi Ag/AgCl,

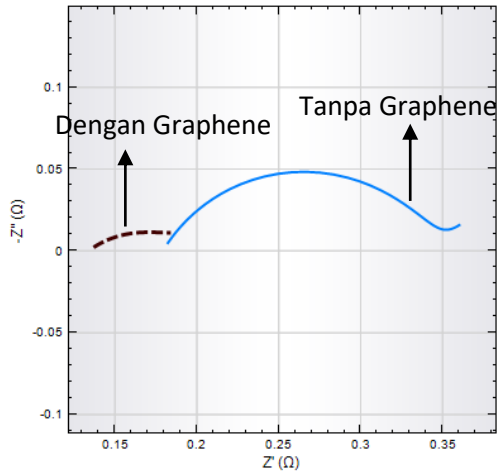
serta perturbasi 10 mV. Larutan elektrolit yang dilakukan adalah H_2SO_4 dengan densitas spesifik 1,28 sp gr. Luas spesimen uji sebesar 6 cm^2 . Elektroda tandingan menggunakan plat Pb positif GS Astra dengan luas 6 cm^2 . Elektroda referensi menggunakan Ag/AgCl. Prosedur dapat dilihat pada gambar 4.6



Gambar 4.7 Prosedur pengujian EIS

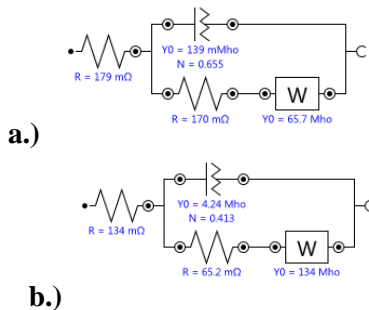
4.3.1 Pengaruh penambahan graphene terhadap plot nyquist uji EIS sebelum uji PSOC

Setelah dilakukan uji EIS didapat plot nyquist untuk plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif graphene. Kedua plot nyquist tersebut dibandingkan pada gambar 4.6. Hal pertama yang dapat terlihat adalah permulaan plot nyquist plat negatif dengan penambahan graphene berada lebih ke kiri dibandingkan tanpa penambahan graphene. Hal ini menunjukkan tahanan antara permukaan plat negatif graphene dengan larutan lebih konduktif dibandingkan tanpa penambahan graphene.



Gambar 4.8 Plot Nyquist plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene sebelum uji PSOC

Untuk mempermudah analisa kuantitatif maka dilakukan *fitting* data kedalam rangkaian listrik ekuivalen seperti ditunjukkan pada gambar 4.7. Sirkuit diawali dengan resistor untuk mensimulasikan tahanan permukaan plat. Sirkuit dilanjutkan dengan kapasitor (mensimulasikan kapasitansi) yang diparalelkan dengan resistor (mensimulasikan tahanan internal) dan impedansi warburg (mensimulasikan transpor elektron).

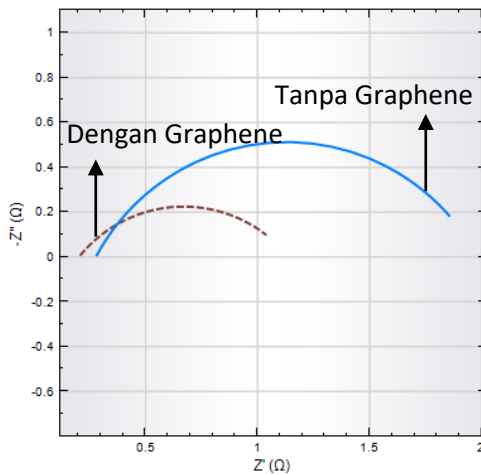


Gambar 4.0 Rangkaian ekuivalen uji EIS a.) tanpa aditif graphene dan b.) dengan aditif graphene sebelum uji PSOC

Dari sirkuit ekivalen dapat disimpulkan bahwa resistivitas internal plat negatif dengan graphene lebih rendah sehingga konduktivitasnya lebih tinggi. Lebih tingginya konduktivitas internal plat negatif dengan graphene disebabkan oleh sifat material graphene sendiri yang konduktif. Perubahan konduktivitas antara larutan dengan permukaan plat dapat terjadi dikarenakan dua hal yaitu penambahan graphene meningkatkan konduktivitas permukaan plat atau konsentrasi larutan yang berbeda juga dapat mempengaruhi konduktivitas permukaan.

4.3.2 Pengaruh penambahan graphene terhadap plot nyquist uji EIS setelah uji PSOC

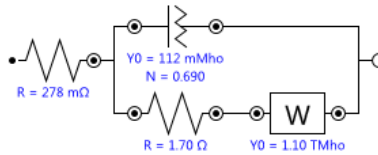
Setelah dilakukan uji EIS didapat plot nyquist untuk plat negatif dengan aditif graphene dan tanpa aditif graphene. Kedua plot nyquist tersebut dibandingkan pada gambar 4.8.



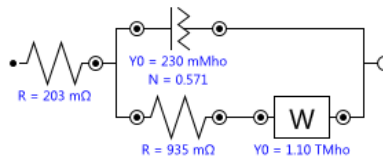
Gambar 4.10 Plot Nyquist plat negatif dengan aditif graphene vs tanpa aditif graphene setelah uji PSOC

Terlihat tinggi lingkaran plot nyquist plat negatif dengan penambahan graphene lebih kecil dibandingkan tanpa penambahan graphene. Ini menunjukkan bahwa konduktivitas internal plat negatif dengan penambahan graphene lebih tinggi.

Untuk mempermudah analisa kuantitatif maka dilakukan *fitting* data kedalam rangkaian listrik ekivalen seperti ditunjukkan pada gambar 4.9. Sirkuit diawali dengan resistor untuk mensimulasikan tahanan permukaan plat. Sirkuit dilanjutkan dengan kapasitor (mensimulasikan kapasitansi) yang diparalelkan dengan resistor (mensimulasikan tahanan internal) dan impedansi warburg (mensimulasikan transpor elektron).



a.)



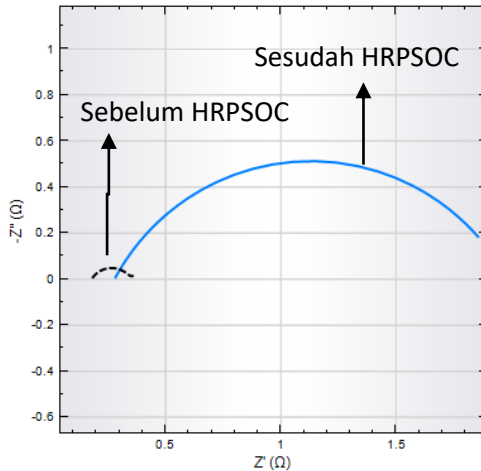
b.)

Gambar 4.11 Rangkaian ekivalen uji EIS a.) tanpa aditif graphene dan b.) dengan aditif graphene sesudah uji PSOC

Dari sirkuit ekivalen dapat disimpulkan bahwa resistivitas internal plat negatif dengan graphene lebih rendah sehingga konduktivitasnya lebih tinggi. Lebih tingginya konduktivitas internal plat negatif dengan graphene disebabkan oleh sifat material graphene sendiri yang konduktif, serta plat negatif dengan graphene dapat menahan pembentukan kristal PbSO_4 irreversibel. Perubahan konduktivitas antara larutan dengan permukaan plat dapat terjadi dikarenakan dua hal yaitu penambahan graphene meningkatkan konduktivitas permukaan plat atau konsentrasi larutan yang berbeda juga dapat mempengaruhi konduktivitas permukaan.

4.3.3 Perbandingan nyquist plot setelah dan sebelum uji PSOC pada plat negatif tanpa aditif graphene

Setelah dilakukan uji EIS didapat plot nyquist untuk plat negatif tanpa aditif graphene dan tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC. Kedua plot nyquist tersebut dibandingkan pada gambar 4.10.



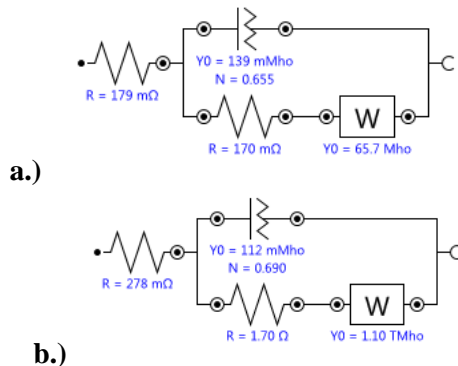
Gambar 4.12 Plot Nyquist plat negatif tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC

Hal pertama yang dapat terlihat adalah permulaan plot nyquist plat negatif sebelum uji PSOC lebih ke kiri dibandingkan setelah uji PSOC. Hal ini menunjukkan permukaan plat negatif tanpa aditif graphene mengalami penurunan konduktivitas. Menurunnya konduktivitas dapat disebabkan karena terjadinya sulfasi yang menyebabkan terbentuknya kristal PbSO_4 *irreversible* yang bersifat resistif atau non konduktif di permukaan. Sulfasi merupakan salah satu penyebab kegagalan utama pada plat negatif baterai asam timbal

Hal kedua yang dapat terlihat adalah tinggi lingkaran plot nyquist plat negatif tanpa penambahan graphene sesudah PSOC lebih besar dibandingkan sebelum PSOC. Ini

menunjukkan bahwa konduktivitas internal plat mengalami penurunan setelah uji PSOC.

Untuk mempermudah analisa kuantitatif maka dilakukan *fitting* data kedalam rangkaian listrik ekivalen seperti ditunjukkan pada gambar 4.11. Sirkuit diawali dengan resistor untuk mensimulasikan tahanan permukaan plat. Sirkuit dilanjutkan dengan kapasitor (mensimulasikan kapasitansi) yang diparalelkan dengan resistor (mensimulasikan tahanan internal) dan impedansi warburg (mensimulasikan transpor elektron).

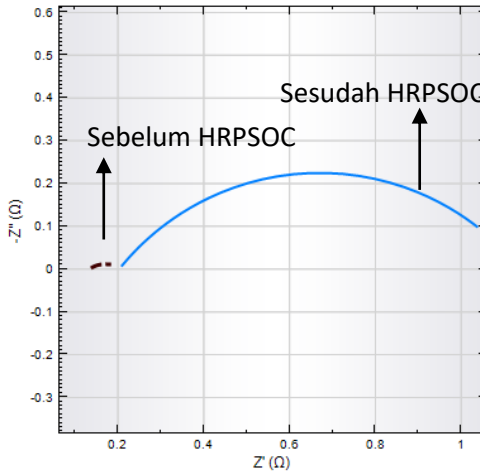


Gambar 4.13 Rangkaian ekivalen uji EIS pada plat negatif tanpa aditif graphene a.) sebelum dan b.) sesudah HRPSOC

Dari sirkuit ekivalen dapat disimpulkan bahwa terjadi peningkatan resistivitas internal plat negatif tanpa aditif graphene setelah PSOC sebesar 1530 mΩ dari resistivitas awal. Peningkatan resistivitas internal plat negatif tanpa graphene disebabkan oleh pembentukan kristal PbSO_4 irreversibel. Perubahan konduktivitas antara larutan dengan permukaan plat dapat terjadi dikarenakan dua hal yaitu penambahan graphene meningkatkan konduktivitas permukaan plat atau konsentrasi larutan yang berbeda juga dapat mempengaruhi konduktivitas permukaan.

4.3.4 Perbandingan nyquist plot setelah dan sebelum uji PSOC pada plat negatif dengan aditif graphene

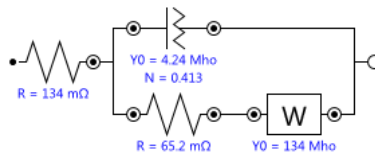
Setelah dilakukan uji EIS didapat plot nyquist untuk plat negatif tanpa aditif graphene dan tanpa aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC. Kedua plot nyquist tersebut dibandingkan pada gambar 4.12.



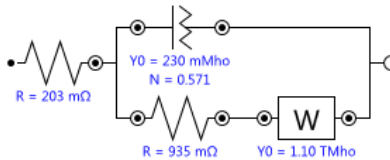
Gambar 4.12 Grafik cyclic voltammetry plat negatif dengan aditif graphene sebelum dan sesudah uji PSOC

Hal pertama yang dapat terlihat adalah permulaan plot nyquist plat negatif sebelum uji PSOC lebih ke kanan dibandingkan setelah uji PSOC. Hal ini menunjukkan permukaan plat negatif dengan graphene mengalami kenaikan konduktivitas.

Untuk mempermudah analisa kuantitatif maka dilakukan *fitting* data kedalam rangkaian listrik ekivalen seperti ditunjukkan pada gambar 4.13. Sirkuit diawali dengan resistor untuk mensimulasikan tahanan permukaan plat. Sirkuit dilanjutkan dengan kapasitor (mensimulasikan kapasitansi) yang diparalelkan dengan resistor (mensimulasikan tahanan internal) dan impedansi warburg (mensimulasikan transpor elektron).



a.)



b.)

Gambar 4.13 Rangkaian ekivalen uji EIS pada plat negatif dengan aditif graphene a.) sebelum dan b.) sesudah HRPSOC

Dari sirkuit ekivalen dapat disimpulkan bahwa terjadi peningkatan resistivitas internal plat negatif tanpa setelah PSOC sebesar 869,8 mΩ dari resistivitas awal. Peningkatan resistivitas internal plat negatif dengan graphene disebabkan oleh pembentukan kristal PbSO_4 irreversibel. Peningkatan resistivitas internal pada plat negatif dengan graphene (869,8 mΩ) jauh lebih sedikit dibanding plat negatif tanpa graphene (1530 mΩ).

4.4 Diskusi

Penambahan *graphene* berhasil meningkatkan *cycle life* baterai lead acid sebesar 12,35%. Peningkatan *cycle life* ini lebih rendah dari penelitian sebelumnya [5]. Dilihat dari uji cyclic voltammetry, plat negatif dengan penambahan *graphene* memiliki reversibilitas lebih rendah dibandingkan tanpa penambahan *graphene*. Hal ini tidak sesuai dengan teori yang diusulkan sebelumnya bahwa karbon dapat menahan pertumbuhan kristal PbSO_4 *irreversible* yang bersifat non konduktif. Data yang tidak sesuai teori ini dapat terjadi dikarenakan perbedaan kualitas plat negatif. Perbedaan kualitas plat negatif disebabkan pasta *negative active material* dibuat pada *batch* yang berbeda antara dengan dan tanpa penambahan

graphene. Perbedaan kualitas juga dapat disebabkan pada saat proses *curing* suhu dan kelembaban *oven* tidak stabil dan kedua *batch* di *curing* pada giliran yang berbeda. Namun disisi lain, dilihat dari *hasil* uji EIS, *graphene* berhasil meningkatkan konduktivitas plat negatif dikarenakan sifat asal material yang konduktif. Peningkatan konduktivitas meningkatkan *operating voltage* pada saat pembebanan dalam kondisi PSOC dimana pada grafik 4.1 terlihat lebih tinggi. *Operating voltage* yang lebih tinggi ini mengakibatkan baterai mencapai *cut off* lebih lambat dibandingkan tanpa penambahan *graphene*.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

1. Penambahan aditif graphene pada plat negatif baterai asam timbal meningkatkan umur siklus sebesar 12,35% dibandingkan tanpa aditif pada penggunaan *partial state of charge*.
2. Peningkatan resistivitas internal plat dengan penambahan graphene 869,8mΩ lebih kecil dibandingkan dengan tanpa penambahan graphene yaitu sebesar 1530 mΩ.
3. Plat negatif dengan penambahan *graphene* memiliki reversibilitas lebih rendah dibandingkan tanpa penambahan *graphene*. Hal ini tidak sesuai dengan teori bahwa karbon dapat menahan pertumbuhan kristal PbSO_4 *irreversible* yang bersifat non konduktif. Data yang tidak sesuai teori dikarenakan *pasting* dan *curing negative active material* dibuat pada *batch* yang berbeda antara dengan dan tanpa penambahan graphene
4. Peningkatan umur siklus disebabkan oleh meningkatnya konduktivitas internal plat. Namun peningkatan yang terjadi hanya 12,35% lebih rendah dari penelitian sebelumnya 150% [5] dikarenakan reversibilitas plat negatif yang lebih buruk

5.2 SARAN

1. Untuk proses curing disarankan menggunakan humidity chamber dengan kekedapan udara yang lebih baik sehingga kelembaban dapat dijaga
2. Batch pasta dan *curing* dibuat dan dilakukan pada saat yang sama untuk mengurangi variasi kristal yang terbentuk.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Xiang, J. et.al., *Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation*, **Journal of Power Sources**, Elsevier , 241, 2013, pp 150-158
- [2] MIT, **Hybrid Electric Vehicles**, 2005
<http://web.mit.edu/2.972/www/reports/hybrid_vehicle/hybrid_electric_vehicles.html>
- [3] Linden, D. dan T.B. Reddy, **Handbook of Batteries**, McGraw Hill Professional, ed, (2001)
- [4] Pavlov, Detchko., **Lead-Acid Batteries: Science and Technology**, Amsterdam, Elsevier, 1st ed., 2011
- [5] Yeung, K.K. et. al., *Enhanced Cycle Life of Lead-acid Battery Using Graphene as a Sulfation Suppression Additive in Negative Active Material*, **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 1-3
- [6] Taniguchi, A., *Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs*, **Journal of Power Sources**, Vol 100, 2001, pp.
- [7] Crompton, T.R., **Battery Reference Book**, Newnes, Oxford, 3rd ed, 2000
- [8] Kiessling, R., **Lead Acid Formation Techniques**, Digatron Firing Circuit, 2012
- [9] Comparison of methods for adding expander to lead-acid battery plates—advantages and disadvantages

Halaman ini sengaja dikosongkan

LAMPIRAN

Lampiran A. Gambar proses pembuatan plat negatif



Gambar A.1 Plat negatif setelah di pasting



Gambar A.2 Forming plat negatif

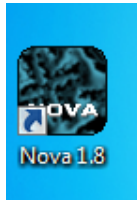


Gambar A.3 Curing plat negatif dengan furnace

Lampiran B. Prosedur Setup Alat

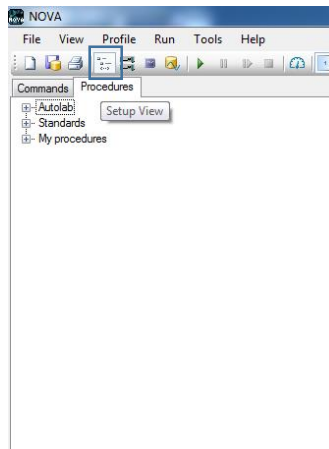
B.1 Set up pengujian cyclic voltammetry

- Buka program nova 1.8 yang memiliki ikon seperti gambar dibawah



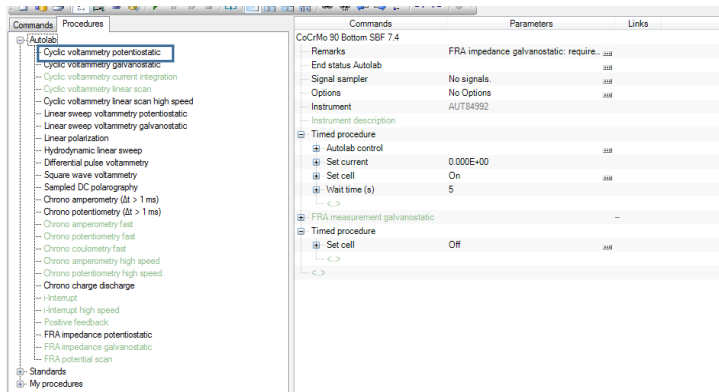
Gambar B.1. Ikon Nova 1.8

- Pada toolbar klik ikon setup view dan masuk ke tab procedure



Gambar B.2 Pemilihan menu setup view

- Drop down tulisan autolab dan double click *cyclic voltammetry potentiostatic* akan muncul detail prosedur di sebelah kanan



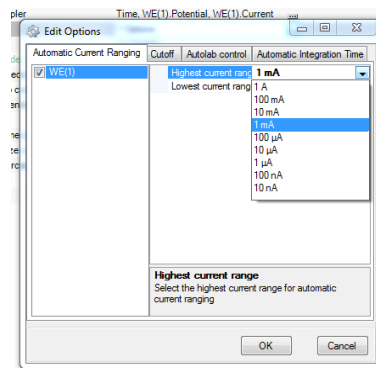
Gambar B.3 Pemilihan cyclic voltammetry

- Klik ikon *edit procedure* sebelah kanan options untuk memunculkan menu edit options



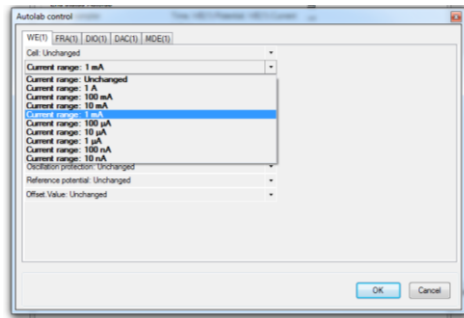
Gambar B.4 Ikon *edit procedure*

- Drop down menu highest current range and lowest current range untuk mengatur batas ampere yang diberikan pada spesimen (dalam penelitian ini 10nA-1A). Pilih yes to all apabila ada menu lagi yang muncul



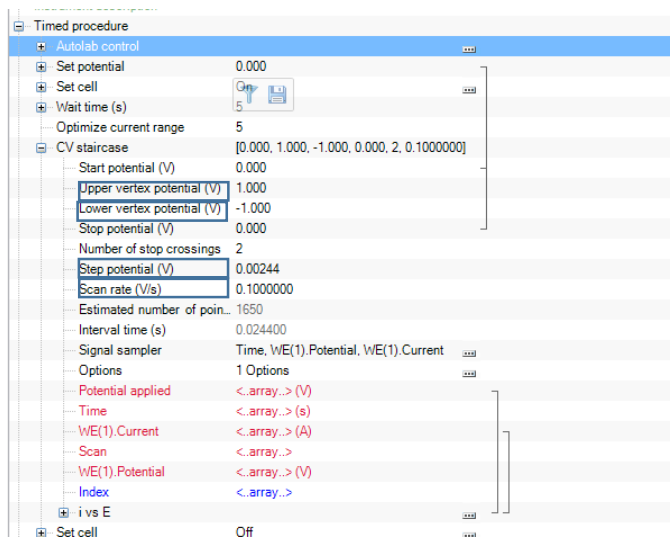
Gambar B.5 Edit options

- Klik ikon *edit procedure* sebelah kanan autolab control untuk memunculkan menu edit options. Drop down menu current range untuk menentukan batas maksimal arus yang diberikan (direkomendasikan 1A)



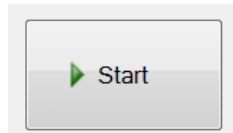
Gambar B.6 Autolab Control

- Drop down menu CV Staircase. Edit parameter upper dan lower vertex potential untuk menentukan range voltase. Edit scan rate sesuai parameter yang diinginkan (makin lambat makin baik)



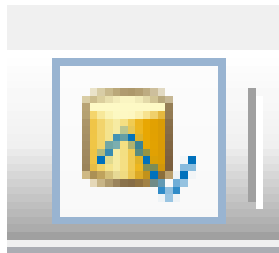
Gambar B.7 CV Staircase

- Tekan tombol start di pojok kiri bawah untuk memulai pengujian



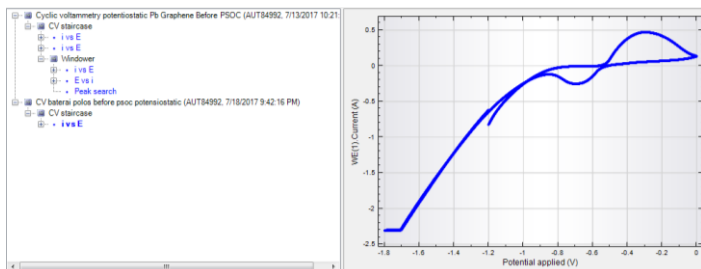
Gambar B.8 Tombol Start

- Setelah pengujian selesai, data dapat dilihat pada analysis view. Tekan ikon dibawah pada toolbar dan pilih prosedur pada kolom *procedure name*.




Gambar B.9 Tombol Start

- Akan muncul grafik dan detail data seperti dibawah

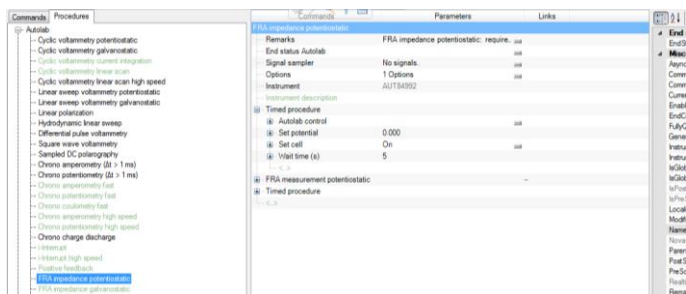


Gambar B.10 Grafik dan detail data CV

- Apabila dibutuhkan klik cv staircase dan letakkan mouse diatas tulisan cv staircase. Akan muncul toolbar untuk melakukan plot analysis  untuk membuat plot baru

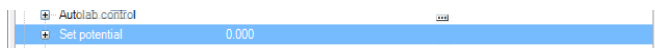
B.2 Set up pengujian EIS

- Drop down tulisan autolab dan double click *FRA Impedance potensiostatic* akan muncul detail prosedur di sebelah kanan



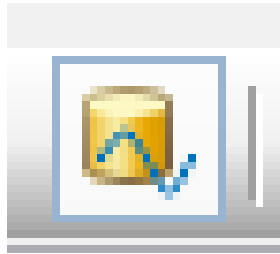
Gambar B.11 Prosedur FRA Impedance Potensiostatic

- Klik ikon *edit procedure* sebelah kanan options untuk memunculkan menu edit options
- Drop down menu highest current range dan lowest current range untuk mengatur batas ampere yang diberikan pada spesimen (dalam penelitian ini 10nA-1A). Pilih yes to all apabila ada menu lagi yang muncul
- Klik ikon *edit procedure* sebelah kanan autolab control untuk memunculkan menu edit options. Drop down menu current range untuk menentukan batas maksimal arus yang diberikan (direkomendasikan 1A)
- Set potential diatur pada *open circuit potential* atau potential tanpa pembebanan (pada penelitian ini - 0,56V)



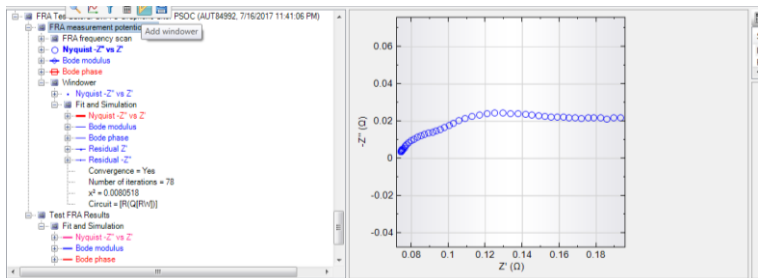
Gambar B.12 Set Potential

- Setelah pengujian selesai, data dapat dilihat pada analysis view. Tekan ikon dibawah pada toolbar dan pilih prosedur pada kolom *procedure name*.



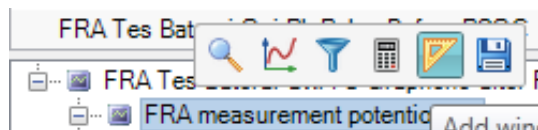
Gambar B.13 Tombol Start

- Akan muncul grafik dan detail data seperti dibawah



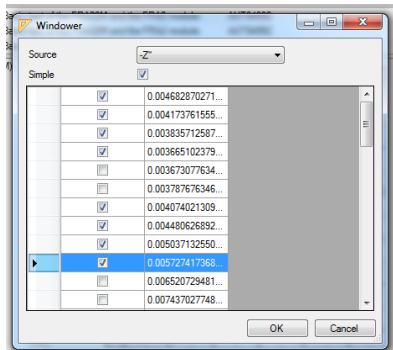
Gambar B.14 Grafik dan detail data EIS

- Klik FRA measurement potentiostatic dan akan muncul toolbar pilih ikon windower seperti yang ditunjuk pada gambar. Ini dilakukan untuk menyeleksi data yang jelek agar *fitting* dapat dilakukan



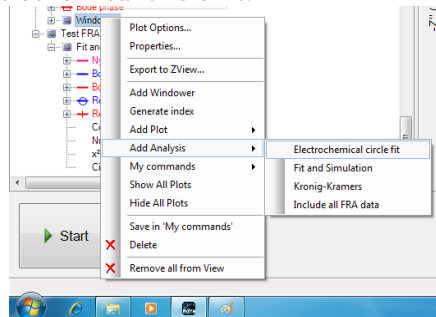
Gambar B.15 Ikon Windower

- Pada source pilih $-Z''$ atau Z'' , centang *check box* simple dan centang data yang ingin dimasukkan.



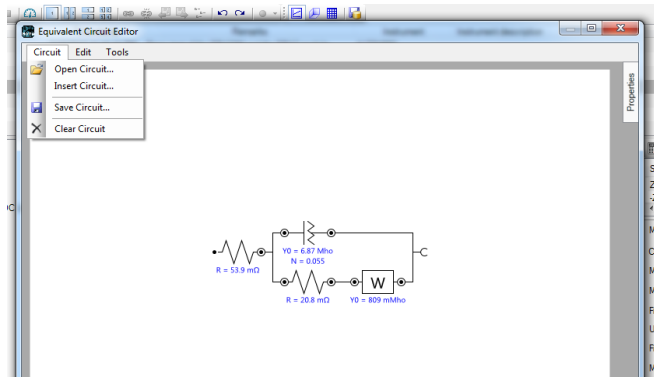
Gambar B.16 Pemilihan data pada windower

- Klik kanan pada tulisan windower dan akan muncul menu bar berikut. Pilih add analysis dan electrochemical circle fit.



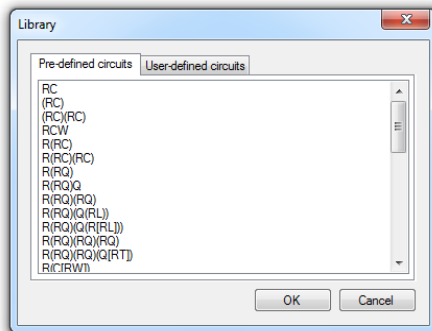
Gambar B.17 Analisis ECF

- Tentukan rangkaian yang digunakan dengan membuka circuit > Open circuit.



Gambar B.18 Window Equivalent circuit editor

- Pada window library pilih pre defined circuit dan tentukan rangkaian yang akan digunakan. Apabila sudah klik OK.



Gambar B.19 Window circuit library

- Klik apply dan OK pada window equivalent circuit editor maka fitting akan dilakukan. Cek kembali apakah fitting telah sesuai dengan plot nyquist asli.

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan dengan nama Oxi Putra Merdeka di Jakarta, 18 Mei 1994. Penulis merupakan anak tunggal dari pasangan suami istri Bambang Wisudo dan Sri Yanuarti.

Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDK Mater Dei Pamulang, SMPK Mater Dei Pamulang, dan SMA Kolese Gonzaga. Setelah lulus SMA pada tahun 2012 penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi

Sepuluh Nopember Surabaya dengan NRP 2112100106.

Selama masa perkuliahan penulis aktif di Lembaga Pers Mahasiswa 1.0 sebagai pimpinan pusat kajian strategis, Badan Eksekutif Mahasiswa ITS sebagai menteri kebijakan publik, Dewan Presidium Teknik Mesin sebagai ketua komisi, serta Mesin Music Club sebagai staff ahli *human resource and development*. Selain itu penulis juga aktif dalam berbagai kegiatan sosial dan akademik di jurusan, fakultas, institut, regional surabaya, serta nasional. Penulis melaksanakan kerja praktek di perusahaan minyak dan gas milik negara. Selama berkuliah penulis banyak mendalami tentang ilmu korosi dan rekayasa baterai, yang kemudian membawa penulis untuk menulis tugas akhir ini.